

✓

# HELVETICA PHYSICA ACTA

SOCIETATIS PHYSICAE HELVETICAE  
COMMENTARIA PUBLICA

VOLUMEN XXXIV

BASILEAE • IN AEDIBUS BIRKHAEUSER  
MCMLXI

30

Schweizerische Physikalische Gesellschaft  
© 1961 by: Société Suisse de Physique  
Società Fisica Svizzera

Publiziert mit Unterstützung des Schweiz. Nationalfonds  
zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung

---

Druck von Birkhäuser AG., Basel



## Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Hall-Effekt und Thermospannung von InSb

von G. Busch und E. Steigmeier

Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich

(15. VII. 1960)

*Abstract.* The thermal conductivity, electrical conductivity, Hall coefficient and thermoelectric power of single crystal InSb have been measured between 195°K and 715°K. With increasing temperature the thermal conductivity decreases, but does not show the large high temperature anomaly previously found by BUSCH and SCHNEIDER<sup>1)</sup> and by WEISS<sup>2)</sup>. The observed thermal conductivity is assumed to be the sum of a lattice component and a part due to the carriers. The latter is calculated on the basis of the band model using the measured electrical conductivity. The contribution due to the transport of gap energy is small compared with the Wiedemann-Franz part at nearly all temperatures. Between 200°K and 400°K the thermal conductivity of the lattice is proportional to  $T^{-1,1}$ , whilst for higher temperatures a departure from this law is observed. For this fact a satisfactory explanation may be given. The calculation of the lattice contribution after LEIBFRIED and SCHLOEMANN<sup>48)</sup> leads at 400°K to the observed value when a Grueneisen constant of 2,0 is used. The electron mobility determined from Hall coefficient and electrical conductivity is in good agreement with the theoretical values of EHRENREICH<sup>27)</sup> and the measurements of HROSTOWSKI *et al.*<sup>10)</sup>.

### 1. Einleitung

Die Wärmeleitfähigkeit der intermetallischen Verbindung InSb wurde erstmals von BUSCH und SCHNEIDER<sup>1)</sup> im Jahre 1954 an polykristallinen Proben gemessen. Dabei wurde bei hohen Temperaturen ein anomaler Anstieg festgestellt, der theoretisch nicht erklärt werden konnte. Im Verlaufe der weiteren Untersuchungen zeigte es sich sehr bald, dass zur Abklärung dieses Verhaltens sehr präzise Messungen der Wärmeleitfähigkeit in Verbindung mit genauen elektrischen Messungen nötig sein würden. Vor allem ging es bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit darum, die bei hohen Temperaturen noch nicht restlos eliminierten Strahlungsverluste zu vermeiden.

Die inzwischen von WEISS<sup>2)</sup>, STUCKES<sup>3)</sup>, BOWERS *et al.*<sup>4)</sup>, KANAI und NII<sup>5)</sup>, BETTMAN und SCHNEIDER<sup>5a)</sup> wiederholten Messungen ergaben Resultate, die bei hohen Temperaturen teils mit denen von BUSCH und SCHNEIDER qualitativ übereinstimmen, grösstenteils aber dazu im Gegensatz stehen.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Herstellung und Vorbereitung der Proben

Als Ausgangsmaterialien wurden hochreines Indium (gereinigt mittels Sperrelektrolyse) und Antimon (Bradley & Co., Assoc. Lead Manufacturers & Co.) verwendet. Nachdem das Antimon durch Zonenschmelzen (30 Durchgänge) gereinigt worden war, wurden die beiden Komponenten in einer Quarzampulle unter Vakuum zusammengeschmolzen.

Die Herstellung der Einkristalle erfolgte mit Hilfe der von BUSCH und KERN<sup>6)</sup> beschriebenen Einkristallzucht-Apparatur nach dem Czochralski-Verfahren. Die Kristalle wurden mit einer Rundschleifmaschine auf einen Durchmesser von 6 mm ( $\pm 0,01$  mm zylindrisch) geschliffen. In einem Abstand von 10 mm wurden mit Hilfe einer Ultraschallbohrmaschine zwei Löcher von 0,25 mm Durchmesser und 2–3 mm Tiefe in die Proben gebohrt, um die Thermoelemente zu befestigen. Nach dem Zuschneiden auf die endgültige Länge und dem Planschleifen der Endflächen wurden nun die geätzten\*) Proben in einer Vakuumlötvorrichtung an beiden Enden mit Indium überzogen. Das Indium wurde dabei unter Druck aus einer Kapillare ins Vakuum direkt auf die Probe gespritzt, um die Bildung eines Oxydfilms zu vermeiden; es zeigte sich, dass dadurch stets eine gute Benetzung der Oberfläche möglich war, so dass immer gute Wärmekontakte hergestellt werden konnten.

### 2.2. Elektrische Leitfähigkeit und Hall-Effekt

Elektrische Messungen an InSb sind schon von vielen Autoren veröffentlicht worden<sup>6–12)</sup>. Ziel unserer Messungen war die genaue Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an denselben Proben, welche für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen verwendet worden waren, ferner der Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten sowie der Aktivierungsenergie.

Mit Hilfe der Ultraschallbohrmaschine wurden Plättchen von  $0,2 \times 2 \times 15$  mm hergestellt; diese wurden genau aus jenem Teil der Kristalle herausgeschnitten, über welchem vorher die Wärmeleitfähigkeit gemessen worden war. Zur Kontrolle der Homogenität wurde jeweils von drei an verschiedenen Stellen herausgenommenen Proben der Hall-Effekt gemessen. Ferner wurde immer auch die Störstellenkonzentration an den beiden Enden des ursprünglichen Kristalles bestimmt. Die Homogenität der Störstellenkonzentration über die Meßstrecke der Wärmeleitfähigkeit geht für alle Proben aus Tabelle I hervor.

\*) 15 cm<sup>3</sup> konz. Salpetersäure, 25 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure, 50 cm<sup>3</sup> dest. Wasser; darauf sofort in konz. Salzsäure gespült.

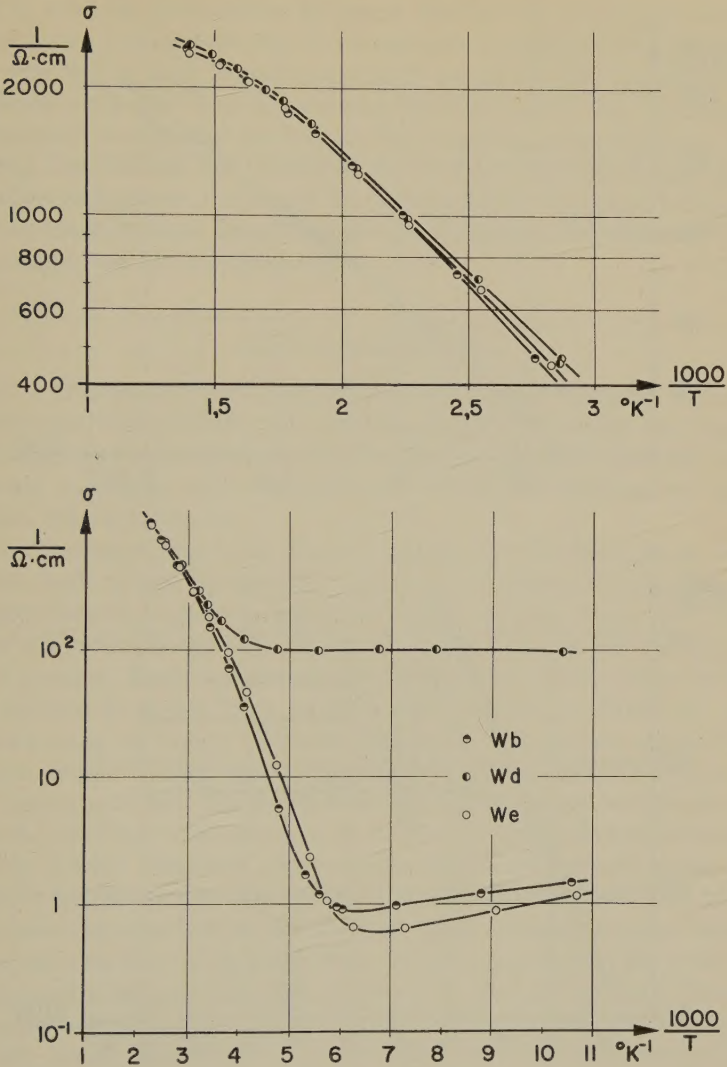


Fig. 1

Elektrische Leitfähigkeit in Funktion der reziproken Temperatur

Die Sonden bestanden aus dünnen Wolframdrähten, die mit Federn auf die Plättchen gespannt wurden. Hochtemperaturmessungen erfolgten in einem Vakuumofen geringer Trägheit, Tieftemperaturmessungen in einem Gaskryostaten.



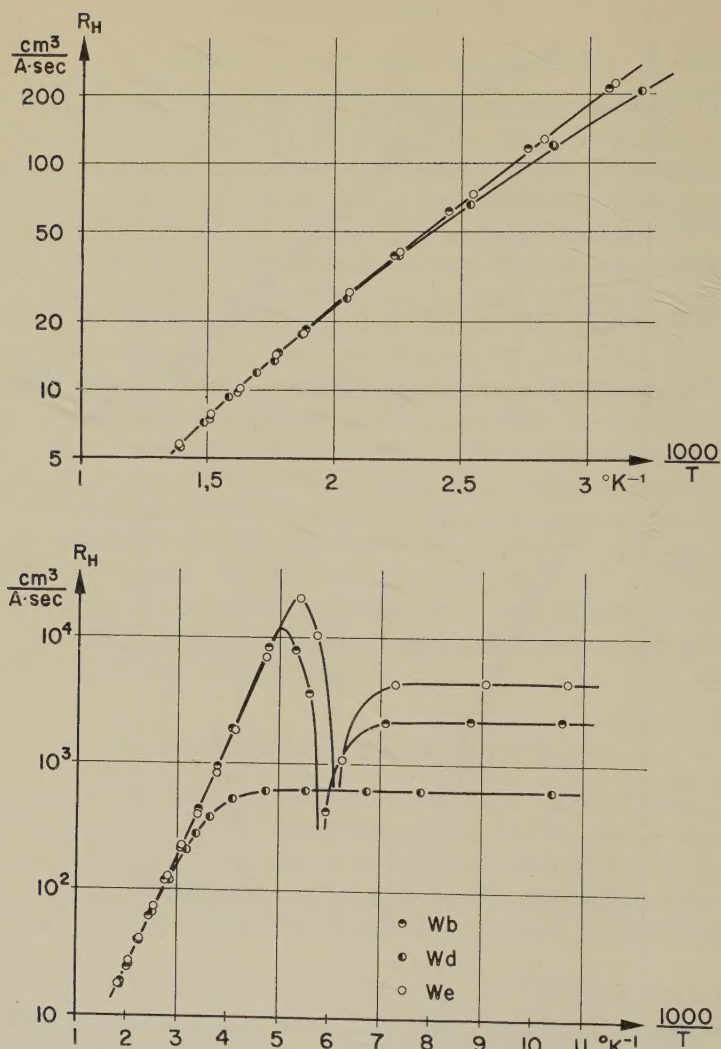


Fig. 2

Hall-Koeffizient in Funktion der reziproken Temperatur,  $H \approx 3000 \text{ A/cm}$

Für die Messungen wurde eine Chopper-Apparatur verwendet, wie sie von DAUPHINEE und MOOSER<sup>13)</sup> beschrieben wurde. Statt der Chopper nach DAUPHINEE und WOODS<sup>14)</sup> wurde aber ein eigener Unterbrecher gebaut, der restlos prellfrei arbeitete und eine Schaltgenauigkeit von  $\pm 0,5\%$  aufwies. Damit konnten elektrische Leitfähigkeit und Hall-Effekt mit

$\pm 1\%$  relativer Genauigkeit gemessen werden. Die Ergebnisse sind in Figur 1 und 2 dargestellt. Die Kontrolle einer Leitfähigkeitsmessung mit der von JAGGI und SOMMERHALDER<sup>15)</sup> beschriebenen Stromwandlermethode ergab eine Übereinstimmung von besser als  $\pm 1\%$ . Die Absolutgenauigkeit betrug aber der kleinen Probendimensionen wegen nur etwa  $\pm 5\%$ . Der Einfluss der Geometrie der Probe auf die Messungen ist für die oben angegebene Form und bei der gewählten Sondenanordnung zu vernachlässigen nach Berechnungen von DRABBLE und WOLFE<sup>16)</sup> und Messungen von LEUENBERGER<sup>17)</sup>.

### 2.3. Wärmeleitfähigkeit

2.3.1. *Messmethode und Apparatur.* Zur Messung wurde die stationäre Absolutmethode gewählt, um wirklich unabhängig zu sein von irgendwelchen Standardsubstanzen. Auf die Temperaturwellenmethode wurde bewusst verzichtet, weil dort noch eine zusätzliche Messung der spezifischen Wärme nötig ist.

Die Messanordnung ist in Figur 3 dargestellt. Die Probe ist an ihrem oberen Ende in eine Spannzange aus Kupfer mit einem Zwischenring aus Kupfer-Graphit-Legierung eingeklemmt und auf dem Boden der Spannzange mit Indium festgelötet. Die Spannzange wird in ein konisches Kupferstück gezogen, durch welches alle Zuleitungen nach oben geführt werden. Am unteren Ende der Probe ist ein aussen versilbertes Öfchen mit einer Heizwicklung im Innern (Heizung I) ebenfalls mit Indium auf die Probe gelötet; dieses wird bei hohen Temperaturen mit drei Tantalfedern in dieser Lage festgehalten. Auf der Probe sind in einem Abstand von 10 mm voneinander zwei Thermoelemente in die mit der Ultraschallbohrmaschine gebohrten Löcher möglichst spannungsfrei eingesetzt und mit einem Speziallot\*) festgelötet. Die Herstellung dieser Lötkontakte wie auch die der oben beschriebenen Indium-Kontakte bereitete anfänglich grosse Schwierigkeiten; von ihrer Güte hängt aber die Messgenauigkeit, das heisst die Streuung der Messpunkte sehr wesentlich ab. Die verwendeten Thermoelemente aus Eisen-Konstantan (0,12 mm dick, Leeds und Northrup) wurden durch Hartlöten hergestellt und mit Temperaturfixpunkten geeicht.

Um beide Thermoelemente mit der Probe in elektrischem Kontakt halten zu können, was für den Wärmekontakt sehr von Vorteil ist, wird zur Bestimmung der Temperaturdifferenz  $\Delta T_i$  die Methode des «Isolating Potential Comparator» von DAUPHINEE<sup>18)</sup> verwendet (Stevens-Arnold-Unterbrecher), was sich ausgezeichnet bewährt hat. Die Thermospan-

\*) Eine Sn-Ge-Ni-Legierung, die in freundlicher Weise von Herrn S. YUAN zur Verfügung gestellt wurde.

nungen und Thermospannungsdifferenzen werden mittels eines Cambridge-Vernier-Potentiometers gemessen. Die Messung der der Probe zugeführten Wärmemenge erfolgt elektrisch.

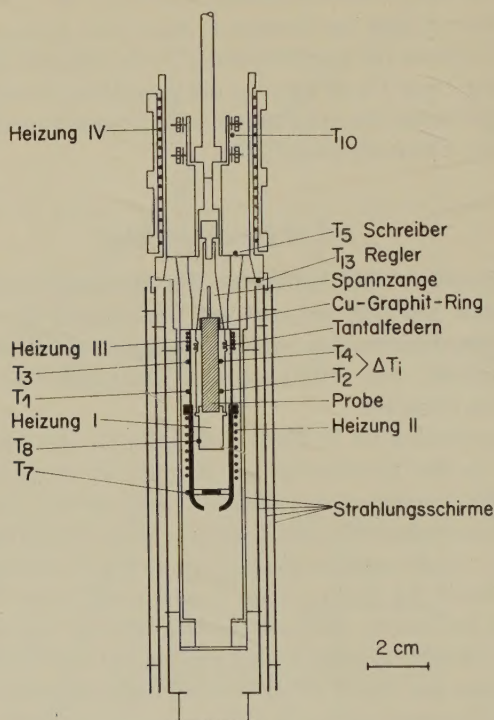


Fig. 3

Messanordnung zur Messung der Wärmeleitfähigkeit

Zur Verhinderung von Strahlungsverlusten ist die Probe von einem Strahlungsschirm umgeben, in welchem mit Hilfe der automatisch regulierten Heizungen II und III derselbe Temperaturgradient hergestellt wird wie in der Probe. Drei Thermoelemente dienen zur Kontrolle. Dieser Strahlungsschirm ist so konstruiert, dass eine direkte Abstrahlung aus dem Innern unmöglich ist, dass aber das Innere trotzdem evakuiert werden kann; er ist zudem innen sandgestrahlt zur Verhinderung von Reflexionen. Ein dicker Kupferzylinder und drei dünne Silberabschirmungen verhüten weitere Verluste.

Mit Hilfe der Heizung IV wird das obere Ende der Probe auf  $\pm 0,02^\circ \text{K}$  konstant gehalten. Im Innern der Heizung IV werden sämtliche Thermoelemente und Zuleitungen zur Verminderung der Wärmeableitung von



der Probe an einem Kupferstück festgebunden, dessen Temperatur durch ein Thermoelement  $T_{10}$  kontrolliert wird. Heizung IV wird mittels eines elektronischen Proportional- und Integralreglers, ähnlich demjenigen von DAUPHINEE und WOODS<sup>14)</sup>, automatisch reguliert. Als Referenz dient ein Rubicon-Kompensationsapparat, zum Zerhacken der Gleichspannung ein Stevens-Arnold-Unterbrecher. Für die Tieftemperaturmessungen werden Kältebäder verwendet. Zur Kontrolle der Stationarität werden die Temperatur des Kupferblocks ( $T_5$ ) und die der anderen Meßstellen ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ,  $T_7$ ,  $T_8$ ,  $T_{10}$ ) mit einem Honeywell-Schreiber gleichzeitig aufgezeichnet.

Das ganze Meßsystem befindet sich in einem Vakuum von besser als  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr, welches mit einer Öldiffusionspumpe erzeugt und mit einem Ionisationsmanometer gemessen wird.

**2.3.2. Strahlungs- und Ableitungsverluste.** Die bei der beschriebenen Anordnung auftretenden Verluste sind von WETTSTEIN<sup>19)</sup> ausführlich diskutiert und bei den Messungen in Abzug gebracht worden.

Dass die nach langwierigen Vorversuchen schliesslich getroffene Anordnung von Probe und Strahlungsschirm jegliche Strahlungsverluste selbst bei höchsten Temperaturen verhindert, zeigt sich darin, dass

1. bei einer leichten Veränderung des Temperaturgradienten im Strahlungsschirm (ca.  $0,8^\circ \text{K/cm}$ ) gegenüber dem der Probe die Wärmeleitfähigkeit bei den höchsten Temperaturen nur um 1–2% ändert und dass
2. Testmessungen an Armco-Reineisen mit dem Temperaturverlauf der Messungen von POWELL<sup>20)</sup> und ARMSTRONG und DAUPHINEE<sup>21)</sup> sehr gut übereinstimmen, wie Figur 4 zeigt. Die Absolutgenauigkeit unserer Messungen beträgt etwa  $\pm 4\%$ . Das verwendete Armco-Reineisen enthält folgende Verunreinigungen: C 0,02%, Mn 0,025%, P 0,008%, S 0,025%, Si 0,002% und Cu max. 0,15%.

Es blieb ferner noch zu untersuchen, ob nicht ein Teil der Wärmeleitung dadurch vorgetäuscht wird, dass die aus dem Ofen I in das heisse Ende der Probe eingestrahlte Energie dort nicht vollständig absorbiert wird. Mit Hilfe der experimentell bekannten Absorptionskoeffizienten wurde diese sogenannte Strahlungsleitung auf Grund der von GENZEL<sup>22)</sup> für verschiedene Idealfälle berechneten Beziehungen abgeschätzt. Es zeigte sich aber, dass die Strahlungsleitung für InSb über den ganzen Temperaturbereich einen Fehler von weniger als 1% bewirkt.

**2.3.3. Messergebnisse.** Vor Beginn der Messungen wurde jeweils auf ca.  $650^\circ \text{K}$  aufgeheizt (Smp. des Lotes), um die Thermolemente gut mit der Probe zu verlöten und in eine stabile Lage zu bringen. Wird dies unterlassen, oder werden die Thermolemente nachher deformiert, so können



systematische Fehler bis zu  $\pm 10\%$  auftreten wegen der Entstehung parasitärer Thermokräfte (vgl. Punkte 7 bis 15 in Figur 5).

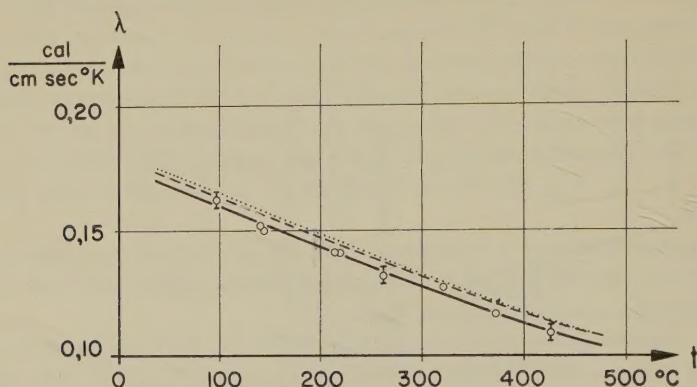


Fig. 4

Wärmeleitfähigkeit von Armco-Reineisen in Funktion der Temperatur

- eigene Messungen mit relativen Fehlergrenzen  $\pm$
- - - Messungen von POWELL
- · · Messungen von ARMSTRONG und DAUPHINEE

Für alle Proben wurde die in Heizung I verbrauchte Leistung in Funktion der Temperaturdifferenz  $\Delta T_i$  aufgetragen, wie Figur 5 für die Probe We zeigt. Aus der Steigung wurde die Wärmeleitfähigkeit für die entsprechende Temperatur bestimmt. Figur 6 zeigt die Messergebnisse an drei Einkristallproben verschiedener Störstellenkonzentration<sup>23</sup>).

Die absolute Messgenauigkeit beträgt  $\pm 4\%$ , die relative  $\pm 2\%$ , für hohe Temperaturen  $\pm 3\%$ . Immerhin zeigen die gemessenen Proben bei Zimmertemperatur eine auf  $\pm 0,6\%$  übereinstimmende Wärmeleitfähigkeit.

Der von BUSCH und SCHNEIDER<sup>1)</sup> gemessene Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen kann durch die vorliegenden Messungen nicht bestätigt werden. Er scheint durch Strahlungs- und Konvektionsverluste bedingt gewesen zu sein. Dasselbe trifft auch zu für den Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit bei tieferen Temperaturen.

Bei Vorversuchen wurde die Heizung I direkt auf die Probe gewickelt und ein Strahlungsschirm verwendet, der unten durch ein abnehmbares Deckelchen geschlossen war; ferner war der Strahlungsschirm innen nicht sandgestrahlt. Dabei stellte sich bei Messungen an InSb und Armco-Eisen heraus, dass durch Strahlungsverluste sehr wohl ein Wiederanstieg der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen vorgetäuscht werden kann. Auch eine Fälschung des Absolutwerts kann produziert werden durch schlechte Wärmekontakte der Thermoelemente.

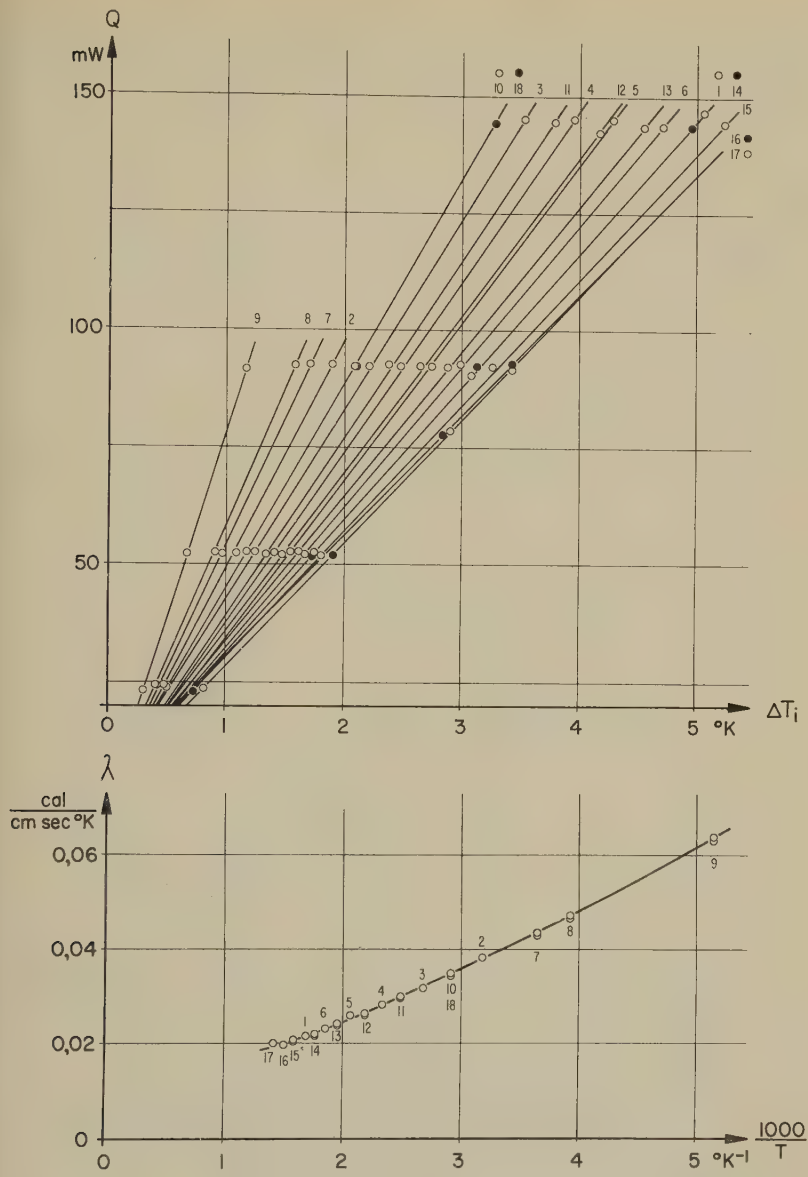


Fig. 5

Wärmemenge in Funktion des Temperaturgradienten bei verschiedenen Temperaturen und Wärmeleitfähigkeit in Funktion der reziproken Temperatur für die Probe We. Die Zahlen bezeichnen die Messreihenfolge.

Zum Vergleich sind in Figur 6 die Ergebnisse anderer Autoren eingezeichnet. Der Hochtemperaturanstieg, der von WEISS<sup>2)</sup> analog zu BUSCH und SCHNEIDER beobachtet wurde, ist möglicherweise ebenfalls auf Strahlungseffekte zurückzuführen. BOWERS *et al.*<sup>4)</sup> geben die Grenzen

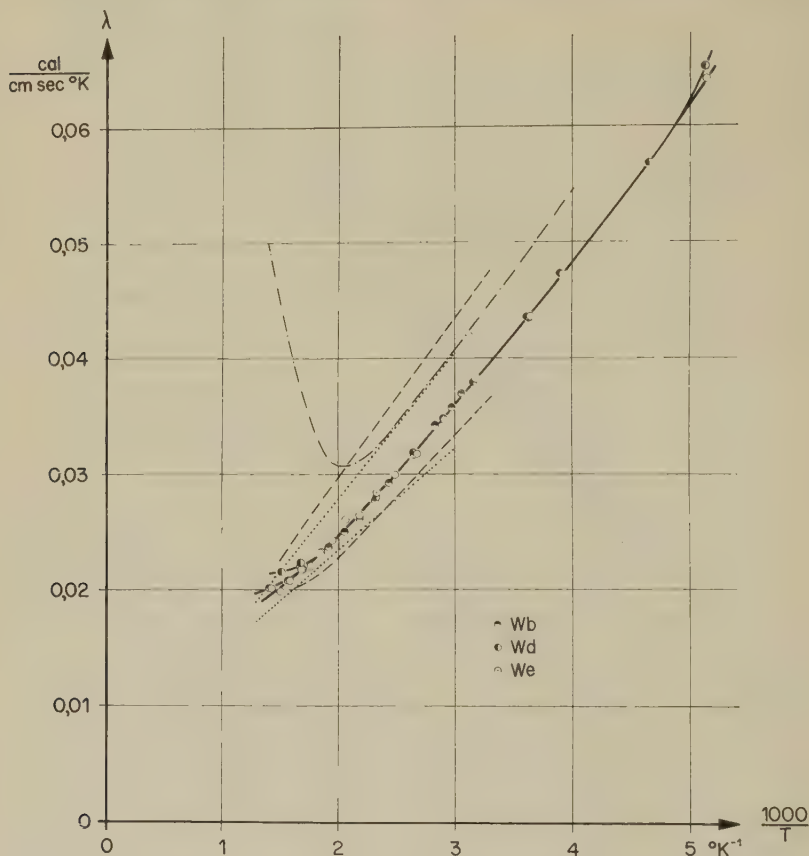


Fig. 6

Wärmeleitfähigkeit in Funktion der reziproken Temperatur

- eigene Messungen
- - - Messungen von WEISS
- · - Messungen von STUCKES (2 verschiedene Proben)
- ..... Messungen von BOWERS *et al.* (90% Grenzen)

an, innerhalb derer ihre Messpunkte mit 90% Wahrscheinlichkeit liegen. Die von STUCKES<sup>3)</sup> festgestellte Abhängigkeit des Absolutwertes der Wärmeleitfähigkeit von der Ladungsträgerkonzentration konnte nicht bestätigt werden. Leider sind keine Messpunkte gegeben, so dass sich hin-

sichtlich der Streuung keine Vergleiche ziehen lassen. Innerhalb der von diesen Autoren zu ca.  $\pm 10\%$  angegebenen Messgenauigkeit sind diese Messungen aber doch in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden, mit Ausnahme des Hochtemperaturastes von WEISS. Ebenfalls damit im Einklang sind die Zimmertemperaturwerte von ZHUSE<sup>24)</sup> (0,038 cal/cm. sec. °K), GOLDSMID<sup>25)</sup> (0,040 cal/cm. sec. °K) und KANAI und NII<sup>5)</sup> (0,038 cal/cm. sec. °K), jedoch nicht die Hochtemperaturmessungen der letzteren; auch die jüngsten Messungen von BETTMAN und SCHNEIDER<sup>5a)</sup> stimmen mit den vorliegenden einigermaßen überein, obwohl die Autoren ihre Methode als für InSb über 200°C ungeeignet bezeichnen.

#### 2.4. Thermospannung und Effektivität

Gleichzeitig mit der Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde mit derselben Messanordnung auch die Thermospannung von InSb gemessen,

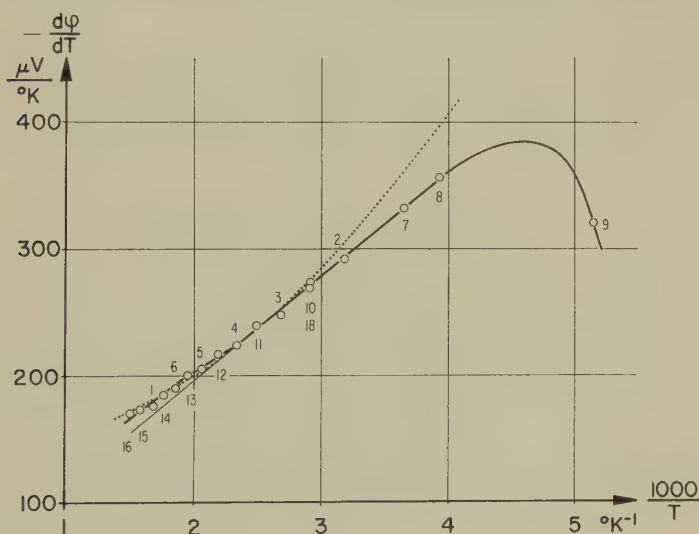


Fig. 7

Absolute differentielle Thermospannung  
in Funktion der reziproken Temperatur für die Probe We.

Die Zahlen bezeichnen die Messreihenfolge.

..... Theoretisch von EHRENREICH für Eigenleitung und  $e^* = 0,20$  berechnete Werte

wobei die Konstantan-Schenkel der Thermolemente  $T_2$  und  $T_4$  als Referenz benützt wurden. Analog zum Vorgehen bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde auch die Thermospannung in Funktion der Temperatur-

differenz  $\Delta T_i$  aufgetragen und aus der Steigung dieser Geraden die differentielle Thermospannung für die entsprechende Temperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind für die Probe We in Figur 7 dargestellt. Die Messungen stimmen befriedigend überein mit denjenigen von WEISS<sup>26)</sup>; vor allem scheint auch hier bei 500° K eine schwache Stufe in der Eigenleitung aufzutreten, was von WEISS auf eine temperaturabhängige effektive Masse der Elektronen zurückgeführt wurde.

In Figur 8 ist die aus den Messungen von Thermospannung, elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit berechnete Effektivität  $z = (d\varphi/dT)^2 \sigma / \lambda$  aufgetragen. Zum Vergleich sind die Messungen von BOWERS *et al.*<sup>4)</sup> eingezeichnet. Unsere Werte sind durchwegs höher, bei hohen Temperaturen sogar um 50 %.

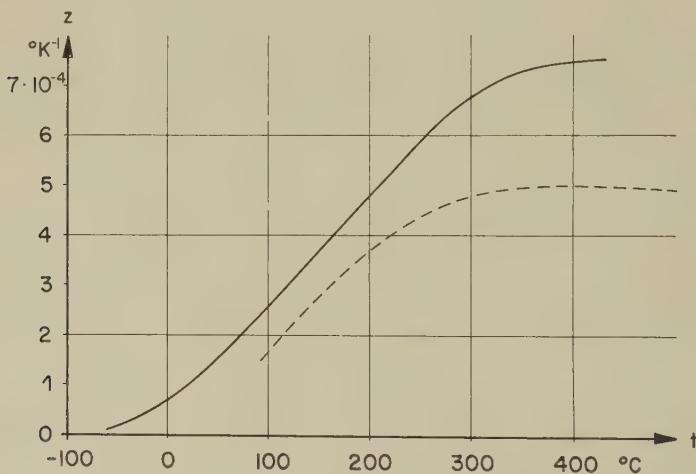


Fig. 8

Effektivität  $z = (d\varphi/dT)^2 \sigma / \lambda$   
in Funktion der Temperatur für die Probe We

— eigene Messungen

- - - Messungen von BOWERS *et al.*

### 3. Auswertung und Diskussion

#### 3.1. Elektrische Messungen

Als Grundlage für die Auswertung der Messungen von Hall-Effekt und elektrischer Leitfähigkeit wurden folgende Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma$ , Hall-Koeffizient  $R_H$ , Ladungsträgerkonzentration  $n$ , bzw.  $p$  und Beweglichkeit  $\mu_n$  bzw.  $\mu_p$  verwendet:

$$\sigma = n e \mu_n + p e \mu_p \quad (1)$$

$$R_H = - \frac{r(T)}{e} \cdot \frac{n \mu_n^2 - \alpha p \mu_p^2}{(n \mu_n + p \mu_p)^2} . \tag{2}$$

Um die Formel (2), die für schwache Magnetfelder gilt, möglichst allgemein zu halten, wurde der Streufaktor  $r(T)$  statt  $3 \pi/8$  verwendet. Sie gilt dadurch auch für Entartung.  $\alpha$  berücksichtigt einen Unterschied in der Streuung der Elektronen und Löcher.

Aus der Gleichung (2) erhält man für das Störleitungsgebiet

$$R_H = - \frac{r}{e} \cdot \frac{1}{n_s} . \tag{3}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung wurde, unter Voraussetzung vollständiger Ionisation, bei 90° K die Störstellenkonzentration  $n_s = N_D - N_A$  bestimmt ( $N_D$  = Donatorenkonzentration,  $N_A$  = Akzeptorenkonzentration). Für  $r(T)$  wurde dabei der Wert für thermisch-akustische Streuung  $3 \pi/8$  eingesetzt, was für die Störstellenkonzentration Fehler der Grössenordnung 10% bewirken kann, da bei diesen Temperaturen schon ein Einfluss der Störstellenstreuung wirksam wird. Dieser ist allerdings, wie aus dem Verlauf der Hall-Beweglichkeit in Figur 9 (für die beiden  $p$ -Typen  $\sim T^{-1,2}$  bis  $1,6$ ) ersichtlich ist, recht klein. Die erhaltenen Störstellenkonzentrationen sind für die drei gemessenen Proben in der Tabelle I angegeben.

Tabelle I  
Elektrische Eigenschaften bei 90° K

Probe	Typ	Störstellenkonzentration $n_s \text{ cm}^{-3}$	Homogenität über 10 mm	Hall-Beweglichkeit $ R_H  \sigma \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$
Wb	$p$	$3,3 \cdot 10^{15}$	$\pm 1\%$	$3,5 \cdot 10^3$
Wd	$n$	$1,2 \cdot 10^{16}$	$\pm 3\%$	$6 \cdot 10^4$
We	$p$	$1,6 \cdot 10^{15}$	$\pm 8\%$	$5,5 \cdot 10^3$

*Elektronenbeweglichkeit.* Figur 9 zeigt die Hall-Beweglichkeit  $|R_H| \sigma$  der gemessenen Proben.

Für die Eigenleitung, wo  $n \approx p$  und  $\alpha \approx 1$  ist, ergibt sich im Fall von  $\mu_n \gg \mu_p$  aus (1) und (2) die Elektronenbeweglichkeit

$$\mu_n = \frac{|R_H| \cdot \sigma}{r(T)} . \tag{4}$$

Der Streufaktor  $r(T)$  kann der Arbeit von EHRENREICH<sup>27)</sup> entnommen werden. Dort werden Elektronenbeweglichkeit und Hall-Effekt von InSb berechnet für den Fall einer Kombination von optischer Streuung mit Abschirmung und Elektron-Loch-Streuung unter Berücksichtigung der



Bandstruktur nach KANE<sup>28</sup>). Damit kann nun aus der experimentell bestimmten Hall-Beweglichkeit  $|R_H| \sigma$  die Elektronenbeweglichkeit  $\mu_n$  nach (4) berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde der Streufaktor für kombinierte Streuung und eine effektive Ionenladung von  $e^* = 0,20$  verwendet. Die Ergebnisse sind für die Probe We in Figur 10 dargestellt in Funktion der Temperatur. Die eingezeichneten Fehlergrenzen geben die Unsicherheit des Absolutwertes an. Die von EHRENREICH für kombinierte Streuung und eine effektive Ionenladung von  $e^* = 0,20$  berechnete Elektronenbeweglichkeit stimmt zwischen 300 und 600° K gut mit unseren Messungen überein. Eine Abweichung bei hohen Temperaturen ist wohl vor allem auf die Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Streuung zurückzuführen. Bei tiefen Temperaturen ( $T < 300^\circ \text{K}$ ) macht sich der Beginn der Störstellenstreuung bemerkbar.

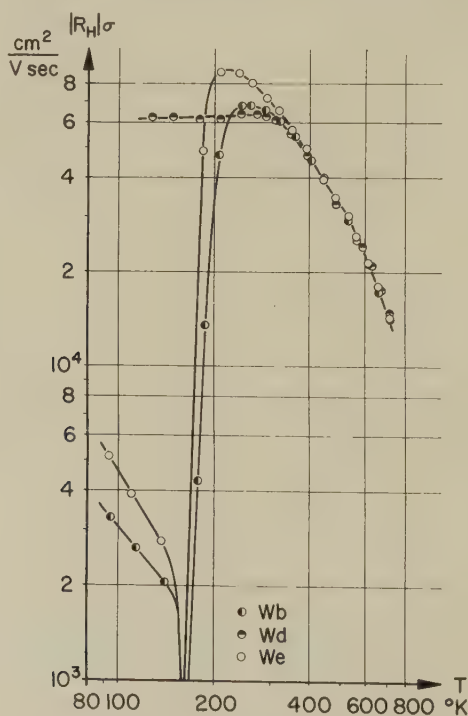


Fig. 9

Hall-Beweglichkeit in Funktion der Temperatur

Im gleichen Temperaturgebiet 300 bis 600° K sind auch die von EHRENREICH für die Thermospannung berechneten Werte ( $e^* = 0,20$ ) in sehr guter Übereinstimmung mit unseren Thermospannungsmessungen, wie



Figur 7 zeigt, so dass die Verwendung des Streufaktors  $r(T)$  auch aus diesem Grunde vernünftig erscheint.

Zum Vergleich sind in Figur 10 die mit demselben Streufaktor aus der Hall-Beweglichkeit berechneten Elektronenbeweglichkeiten von HROSTOWSKI *et al.*<sup>10)</sup> eingezeichnet. Sie stimmen gut überein, ausser bei tiefen Temperaturen, wo für unsere Probe die Störstellenstreuung wesentlich wird.

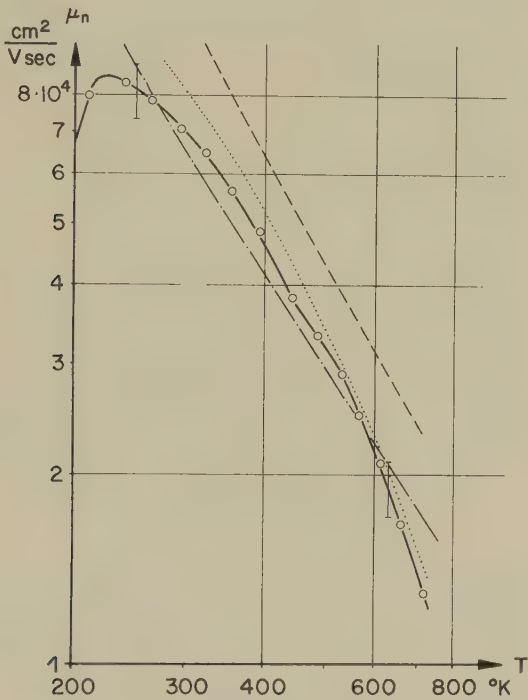


Fig. 10

Elektronenbeweglichkeit in Funktion der Temperatur für die Probe We

- eigene Messungen mit absoluten Fehlergrenzen  $\perp$
- ..... Messungen von HROSTOWSKI *et al.* (reduziert mit Streufaktor  $r(T)$  von EHRENREICH)
- · - · - theoretischer Wert für  $e^* = 0,20$  nach EHRENREICH
- - - theoretischer Wert für  $e^* = 0,13$  nach EHRENREICH

Eigenartigerweise zeigt sich in unseren Messungen bei 440 bis 530°K eine Stufe, die bis jetzt für die Elektronenbeweglichkeit noch nie beobachtet wurde, wohl aber für die Thermospannung bei derselben Temperatur (vgl. WEISS<sup>26)</sup> und Fig. 7). Es liegt nahe, darin eine Bestätigung der von WEISS auf Grund seiner Thermospannungsmessungen geforderten Temperaturabhängigkeit der effektiven Elektronenmasse zu sehen, was

aber aus dem bis jetzt angenommenen Verlauf der Energiebänder (KANE<sup>28</sup>)) nicht erklärbar ist. Eine Temperaturabhängigkeit der effektiven Elektronenmasse, wie sie von WEISS vorgeschlagen wurde, müsste sich jedoch in der von uns beobachteten Weise auf die Elektronenbeweglichkeit auswirken. Es wäre aber auch denkbar, dass diese Stufe durch eine Veränderung des Streumechanismus verursacht würde. Immerhin ist es bemerkenswert, dass dieser Effekt gerade in jenem Temperaturgebiet auftritt, in dem die Fermi-Grenzenergie den Bandrand überschreitet (vgl. WEISS und Fig. 13). Dieser Befund wird Gegenstand weiterer experimenteller Untersuchungen sein.

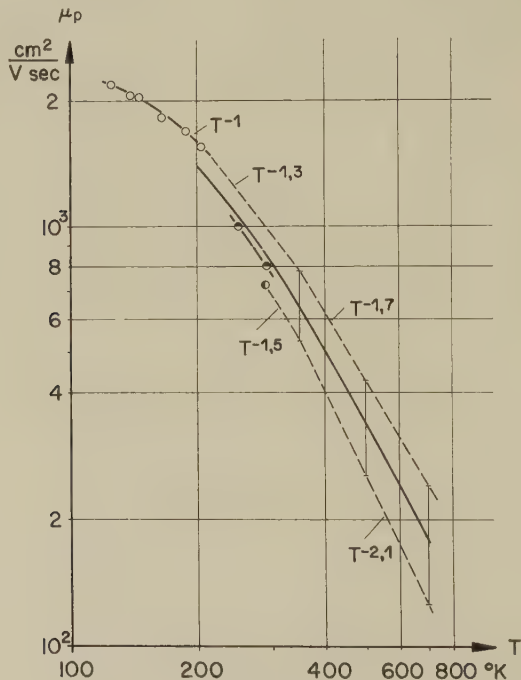


Fig. 11

#### Löcherbeweglichkeit in Funktion der Temperatur

- Messungen von FISCHER
- Messungen von HILSUM und BARRIE
- Messungen von GOODWIN
- - - extrapolierte Werte
- angenommener Verlauf der Löcherbeweglichkeit in Funktion der Temperatur mit angenommenen Fehlergrenzen  $\pm$

*Löcherbeweglichkeit.* Wegen des grossen Beweglichkeitsverhältnisses  $b \gg 1$  in InSb lässt sich die Löcherbeweglichkeit aus elektrischer Leitfähigkeit und Hall-Effekt nicht mit genügender Genauigkeit gewinnen.

Für die bei der Auswertung der Wärmeleitfähigkeitsmessungen nötige Löcherbeweglichkeit wurden daher die Messungen der magnetischen Widerstandsänderung von FISCHER<sup>29)</sup> und von HILSUM und BARRIE<sup>30)</sup>, ferner die photoelektrischen Messungen von GOODWIN<sup>31)</sup> herangezogen. FISCHER erhielt bei 200° K an reinen Proben  $\mu_p \sim T^{-1.0}$ . Unter der Annahme, dass oberhalb 350° K die Löcher rein thermisch gestreut werden, wurde in Figur 11 versuchsweise von den beiden extremen Messungen zu hohen Temperaturen extrapoliert mit einer Temperaturabhängigkeit  $\mu_p \sim T^{-1.3 \text{ bis } -1.5}$  im Zwischengebiet und  $\mu_p \sim T^{-1.7 \text{ bis } -2.1}$  oberhalb 350° K. HILSUM und BARRIE haben gezeigt, dass die in beiden Arbeiten<sup>29) 30)</sup> für die Auswertung der Messungen gemachte Annahme  $\tau \sim E^0$  sich für Zimmertemperatur sehr gut rechtfertigen lässt<sup>30) 32)</sup>. Zudem stimmen die von ihnen für die Elektronenbeweglichkeit bei Zimmertemperatur gefundenen Werte gut mit den unsern überein, so dass eine derartige Extrapolation, wie sie in Figur 11 ausgeführt wurde, angemessen erscheint. In Ermangelung besserer Angaben wurden nun die extrapolierten Werte der Löcherbeweglichkeit unserer Auswertung der Wärmeleitfähigkeit zugrunde gelegt.

*Inversionsdichte und Aktivierungsenergie.* Die Inversionsdichte  $n_i = (n\phi)^{1/2}$  in Funktion der Temperatur wurde nach der von MADELUNG und WEISS<sup>7)</sup> angewandten Methode aus den Hall-Koeffizienten bestimmt. Für InSb, wo  $\mu_n \gg \mu_p$ , gilt

$$n_i^2 = \frac{r(T)}{eR_H} \cdot \left( \frac{r(T)}{eR_H} + n_s \right), \quad (5)$$

sofern man den Streufaktor  $3\pi/8$  wieder durch  $r(T)$  ersetzt. Die Resultate sind in Figur 12 dargestellt. Zwischen 200 und 600° K können sie durch die Beziehung

$$n_i^2 = 1,85 \cdot 10^{29} \cdot T^3 \cdot e^{-\frac{0,25 \text{ eV}}{kT}} \text{ cm}^{-6} \quad (6a)$$

wiedergegeben werden. Theoretisch wird für Nichtentartung eine Abhängigkeit

$$n_i^2 = \text{const.} \cdot T^3 \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} \quad (6b)$$

erwartet, wobei  $\Delta E_0$  die Aktivierungsenergie bei  $T = 0^\circ \text{ K}$  bedeutet. Die Konstante enthält die effektiven Massen, welche schwach temperaturabhängig sind, und ausserdem den Temperaturkoeffizienten der Aktivierungsenergie. Für die Aktivierungsenergie ergibt sich also  $\Delta E_0 = 0,25 \text{ eV}$  in Übereinstimmung mit MADELUNG und WEISS<sup>7)</sup> (0,27 eV), HROSTOWSKI *et al.*<sup>10)</sup> (0,26 eV), KERN<sup>6)</sup> (0,26 eV), BRECKENRIDGE *et al.*<sup>8)</sup> (0,23 eV), ferner auch mit dem Wert aus den optischen Messungen von

ROBERTS und QUARRINGTON<sup>33)</sup> (0,23 eV). Dabei ist in unserer Berechnung von  $n_i$  wegen der Verwendung von  $r(T)$  sowohl die Entartung als auch der Verlauf der Energiebänder nach KANE<sup>28)</sup> berücksichtigt, hingegen nicht die Temperaturabhängigkeit der effektiven Massen in ihrer Auswirkung auf  $r$ . Ferner ist aus dem gleichen Grunde der Wert der Konstanten kleiner als bei anderen Autoren.

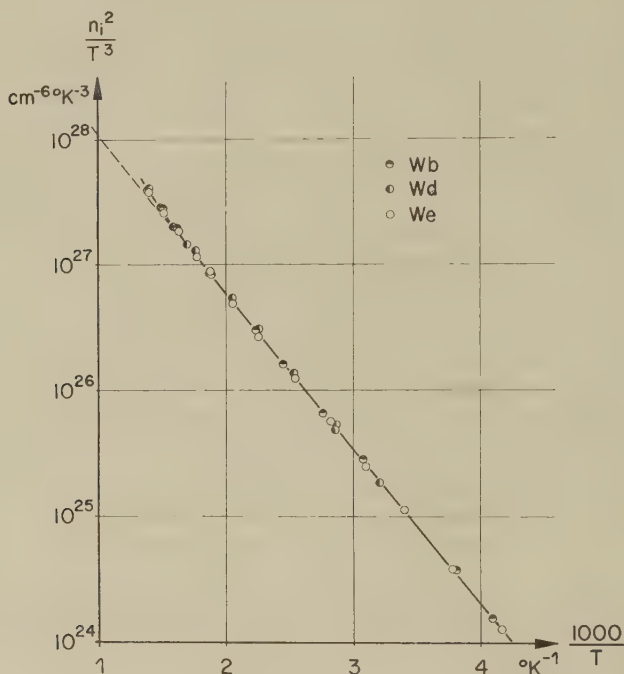


Fig. 12

Bestimmung der Aktivierungsenergie aus  $n_i^2/T^3$  in Funktion der reziproken Temperatur

### 3.2. Wärmeleitfähigkeit

Es soll nun untersucht werden, ob sich die experimentell gefundene Wärmeleitfähigkeit von InSb theoretisch deuten lässt. Vorerst wird einmal die Voraussetzung gemacht, dass sich Ladungsträgeranteil  $\lambda_{LT}$  und Gitteranteil  $\lambda_g$  additiv zur totalen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  zusammensetzen, das heisst dass die beiden Leitungsphänomene unabhängig sind.

3.2.1 *Ladungsträgeranteil.* Der Ladungsträgeranteil lässt sich aus der Lösung der Boltzmann-Gleichung gewinnen. Unter der Annahme isotroper Streuung (Vernachlässigung von phonon drag) gilt für den stromlosen Fall ohne Magnetfeld (vgl. <sup>34)</sup>)

$$\lambda_{LT} = -K_{7+} + \frac{1}{eT} \left( \frac{K_{5n}^2}{K_{3n}} + \frac{K_{5p}^2}{K_{3p}} \right) - \frac{1}{eT} \frac{K_{3n} \cdot K_{3p}}{K_{3+}} \left( \Delta E_T + \frac{K_{5n}}{K_{3n}} + \frac{K_{5p}}{K_{3p}} \right)^2 \quad (7)$$

$$K_{7+} = \frac{2\pi k}{3} \left\{ \left( \frac{2kT}{m_n^*} \right)^{5/2} \int_0^\infty x_n^{7/2} \tau_n \frac{\partial f_{n0}}{\partial x_n} dx_n + \left( \frac{2kT}{m_p^*} \right)^{5/2} \int_0^\infty x_p^{7/2} \tau_p \frac{\partial f_{p0}}{\partial x_p} dx_p \right\} \quad (8)$$

$$K_{5n,p} = \frac{2\pi e}{3} \left( \frac{2kT}{m_{n,p}^*} \right)^{5/2} \int_0^\infty x_{n,p}^{5/2} \tau_{n,p} \frac{\partial f_{n,p0}}{\partial x_{n,p}} dx_{n,p} \quad (9)$$

$$K_{3n,p} = \frac{2\pi e}{3kT} \left( \frac{2kT}{m_{n,p}^*} \right)^{5/2} \int_0^\infty x_{n,p}^{3/2} \tau_{n,p} \frac{\partial f_{n,p0}}{\partial x_{n,p}} dx_{n,p} = - \frac{\sigma_{n,p}}{e} \quad (10)$$

$$K_{3+} = K_{3n} + K_{3p} = - \frac{\sigma}{e},$$

wobei  $\Delta E_T$  die Aktivierungsenergie bei der Temperatur  $T$ ,  $\tau_{n,p}$  die Relaxationszeit,  $f_{n,p0}$  die ungestörte Verteilungsfunktion (Zustandsdichte mal Fermi-Verteilung),  $x_{n,p} = E_{n,p}/kT$  die reduzierte kinetische Energie der Elektronen bzw. Löcher bedeutet.

Um die Integrale  $K_7$ ,  $K_5$  und  $K_3$  weiter lösen zu können, sind Voraussetzungen über die Energieabhängigkeit von  $\tau_{n,p}$  nötig. Für thermische Streuung und nichtparabolische Energiebänder und nach HOWARTH und SONDHEIMER<sup>35)</sup> auch für optische Streuung bei hohen Temperaturen kann dafür versuchsweise gesetzt werden

$$\tau_{n,p} = a_{n,p} \cdot T^{-1} \cdot E_{n,p}^{q/2} = a'_{n,p} T^{(q-2)/2} x_{n,p}^{q/2}. \quad (12)$$

Für die Wärmeleitfähigkeit der Ladungsträger ergibt sich daraus

$$\lambda_{LT} = \frac{k^2}{e^2} \sigma T \left\{ \frac{A_n \sigma_n + A_p \sigma_p}{\sigma} + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma^2} \left[ \frac{\Delta E_T}{kT} + B_n + B_p \right]^2 \right\} \quad (13)$$

$$A_{n,p} = \frac{7+q}{3+q} \frac{F_{5+q}(\gamma)}{F_{1+q}(\gamma)} - \left[ \frac{5+q}{3+q} \cdot \frac{F_{3+q}(\gamma)}{F_{1+q}(\gamma)} \right]^2 \quad (14)$$

$$B_{n,p} = \frac{5+q}{3+q} \frac{F_{3+q}(\gamma)}{F_{1+q}(\gamma)}, \quad (15)$$

worin  $F_\alpha(\gamma) = \int_0^\infty \frac{x_{n,p}^\alpha dx_{n,p}}{e^{x_{n,p}} - 1}$  das Fermi-Integral,

$$q = q_{n,p}, \quad \gamma = \frac{\zeta_{n,p}}{kT}, \quad \zeta_n = \zeta - E_L, \quad \zeta_p = E_V - \zeta$$

bedeuten.  $\zeta$  ist die Fermi-Grenzenergie,  $E_L$  bzw.  $E_V$  ist die Energie der unteren Grenze des Leitungsbandes bzw. der oberen Grenze des Valenzbandes.

Unter der Annahme thermisch akustischer Streuung und parabolischer Energiebänder (d. h.  $q = -1$ ) und Nichtentartung erhält man daraus die von DAVYDOV und SHMUSHKEVITCH<sup>36)</sup> zuerst abgeleitete und unabhängig davon von PRICE<sup>37)</sup> und ENZ<sup>38)</sup> berechnete Beziehung

$$\lambda_{LT} = \frac{\hbar^2}{e^2} \sigma T \left\{ 2 + \frac{\sigma_n \cdot \sigma_p}{\sigma^2} \left[ \frac{\Delta E_T}{kT} + 4 \right]^2 \right\}^* . \quad (16)$$

Da aber bei InSb schon bei relativ tiefen Temperaturen Entartung auftritt, die Energiebänder nach KANE<sup>28)</sup> nicht parabolisch verlaufen und ferner, wie EHRENREICH<sup>27)</sup> gezeigt hat, die optische Streuung wesentlich ist, wurde hier statt (16) die oben angegebene, allgemeinere Formel (13) verwendet.

Damit die Lorenz-Faktoren  $A_{n,p}$  und  $B_{n,p}$ , die sehr stark von der Potenz  $q/2$  der Energieabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau$  abhängen, möglichst genau bestimmt werden können, wird folgendes Verfahren angewendet: Für die Beweglichkeit gilt

$$\mu_{n,p} = \frac{e}{m_{n,p}^*} \frac{\overline{\tau}_{n,p}}{\tau_{n,p}} = \frac{e}{m_{n,p}^*} \frac{\int_0^\infty \tau_{n,p} x_{n,p}^{3/2} \frac{\partial f_{n,p}}{\partial x_{n,p}} dx_{n,p}}{\int_0^\infty x_{n,p}^{3/2} \frac{\partial f_{n,p}}{\partial x_{n,p}} dx_{n,p}} \quad (17)$$

oder mit (12)

$$\mu_{n,p} = \frac{e a'_{n,p}}{m_{n,p}^*} \frac{q+3}{3} \cdot T^{\frac{q-2}{2}} \cdot \frac{F_{q-1}(\gamma)}{F_1(\gamma)} = \text{const.} \cdot T^\alpha_{n,p} \quad (18)$$

mit der oben gegebenen Bedeutung von  $q$  und  $\gamma$ . Wir rechnen nun für verschiedene  $q$ -Werte graphisch die sich aus (18) ergebenden Exponenten  $\alpha$  aus in Funktion der Temperatur. Zur Auswertung der Fermi-Integrale wird dabei der Verlauf  $\zeta(T)$  und die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie benötigt. Gestützt auf (6a) wurde nach WEISS<sup>26)</sup> angenommen

$$\Delta E_T = 0,25 - 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot T \text{ eV.} \quad (19)$$

Der Verlauf  $\zeta(T)$ , der mit dem von BUSCH<sup>40)</sup> beschriebenen graphischen Auswertegerät aus den effektiven Massen berechnet werden konnte, ist in Figur 13 dargestellt.

\*) Allerdings wurde die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta E$  von PRICE nicht berücksichtigt, siehe auch MADELUNG<sup>39)</sup>.

Die effektive Löchermasse wurde als konstant ( $m_p^* = 0,18 m$ ) angesetzt. für die effektive Elektronenmasse wurde die von WEISS<sup>26)</sup> geforderte Temperaturabhängigkeit zugrunde gelegt, da ja ein ähnliches Verhalten wie das von WEISS beobachtete von uns sowohl in der Thermospannung als auch in der Beweglichkeit festgestellt wurde. Allerdings hat WEISS in seiner Auswertung  $b = 50$  als temperaturunabhängig vorausgesetzt

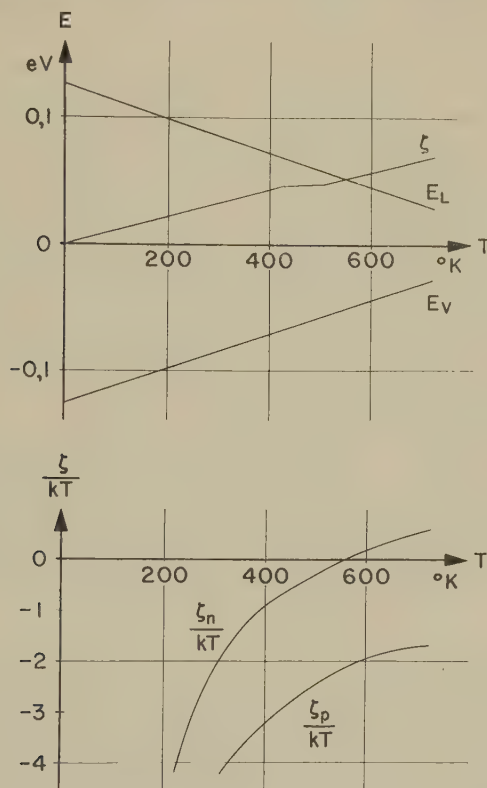


Fig. 13

Energiebänder und Fermi-Grenzenergie in Funktion der Temperatur nach WEISS.  
Verlauf von  $\zeta_n/kT$  und  $\zeta_p/kT$  in Funktion der Temperatur

Durch Vergleich der so berechneten Exponenten  $\alpha(T, q)$  mit der experimentell bestimmten Beweglichkeit lässt sich nun die Temperatur feststellen, bei der ein bestimmter Wert von  $\alpha$  und damit von  $q$  auftritt. Dies wurde für die Elektronenbeweglichkeit mit Hilfe der Figur 10 getan. Die Resultate sind in der Tabelle II eingetragen. Für die Löcher wurde mangels besserer Unterlagen angenommen, dass die Abhängigkeit  $q(T)$  dieselbe ist wie für die Elektronen.



Tabelle II  
Zur Bestimmung der Lorenz-Faktoren

$q$	$\alpha_n$	experimentell beobachtet (Fig. 9) bei
0	-1,2	$\sim 300^\circ \text{K}$
-1	-2,5	$\sim 560^\circ \text{K}$
-1,5	-3,0	$\sim 700^\circ \text{K}$

Bei bekanntem  $q$  wiederum kann  $A_{n,p}$  und  $B_{n,p}$  mit Hilfe von (14) und (15) berechnet werden. Somit können die Lorenz-Faktoren in Funktion der Temperatur bestimmt werden, ohne dass der Streumechanismus näher bekannt sein muss, falls nur Gleichung (12) gilt. Das Resultat dieser Auswertungen ist in Figur 14 dargestellt.  $A_p$  ist wegen des grossen Beweglichkeitsverhältnisses für die Wärmeleitfähigkeit der Ladungsträger nach (13) ohne Bedeutung. Die Fermi-Integrale sind den Tabellen von Mc DOUGALL, STONER<sup>41)</sup>, BEER, CHASE, CHOQUARD<sup>42)</sup> und RHODES<sup>43)</sup> entnommen. Der Wert von  $A_n$  liegt nach diesen Berechnungen zwischen 2,0 und 2,6; für thermisch akustische Streuung und Nichtentartung würde man 2 erwarten, für vollständige Entartung  $\pi^2/3$ .

Zur Berechnung des Ladungsträgeranteils nach (13) werden ferner die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , die Aktivierungsenergie  $\Delta E_T$  und das Beweglichkeitsverhältnis  $b$  benötigt. Für die elektrische Leitfähigkeit wurden die in Figur 1 dargestellten, an der gleichen Probe gemessenen Werte verwendet; wegen des grossen Beweglichkeitsverhältnisses wurde

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p \approx \sigma_n$$

gesetzt. Die Aktivierungsenergie wurde nach (19) berechnet (Fig. 13). Das Beweglichkeitsverhältnis wurde den Figuren 10 und 11 entnommen.

Eine Zusammenstellung der Resultate ist in der Tabelle III gegeben. Es zeigt sich, dass bei InSb der sogenannte Aktivierungsenergie-Anteil an der Ladungsträger-Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen ( $715^\circ \text{K}$ ) nur mit 14,5% beteiligt ist; der Rest ist Wiedemann-Franz-Anteil. Dies wird verursacht durch das sehr grosse Beweglichkeitsverhältnis. Ein grösserer Wert ist übrigens auch für dotierte Proben nicht zu erwarten, da immer

$$\frac{\sigma_n \cdot \sigma_p}{\sigma^2} = \frac{n p b}{(nb + p)^2} \ll 1 \quad \text{für} \quad \left\{ \begin{array}{l} n = p \\ n \gg p \\ nb \ll p \end{array} \right. \quad (20)$$

höchstens würden das Beweglichkeitsverhältnis  $b$  und die Lorenz-Faktoren  $B_n$  und  $B_p$  leicht verändert. Erst für extrem stark dotierte  $p$ -Typen, das

heisst für Störstellenkonzentrationen  $n_s \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $nb = p$ ), ist eine Vergrösserung möglich.

Mit sinkender Temperatur steigt der Aktivierungsenergie-Anteil zwar bis auf etwa 40% bei 300°K, doch hebt die gleichzeitig sinkende elektrische Leitfähigkeit diese Zunahme mehr als auf, so dass der gesamte Ladungsträgeranteil der Wärmeleitfähigkeit über den ganzen Temperaturbereich klein bleibt.

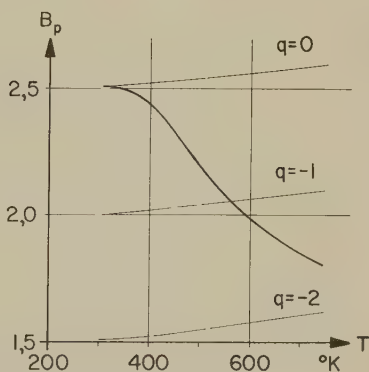
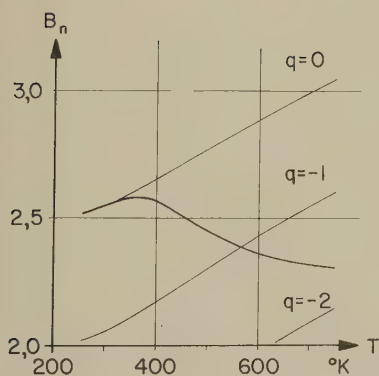
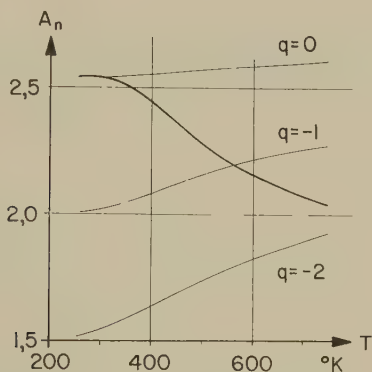


Fig. 14

Lorenz-Faktoren in Funktion der Temperatur

3.2.2. *Gitteranteil.* Aus der gemessenen totalen Wärmeleitfähigkeit und dem berechneten Ladungsträgeranteil lässt sich nun der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit bestimmen. Die derart gewonnenen Werte sind in Figur 15 graphisch dargestellt und für die Probe We in der Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III  
Wärmeleitfähigkeit der Probe We:  $p$ -Typ,  $n_S = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

$T$ °K	a) $\sigma$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	b) $\mu_n$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$	c) $\mu_p$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$	$b$	d) $\frac{\lambda_{LE}}{\lambda_{LT}}$ %	e) $\lambda_{LT}$ $\text{cal/cm. sec. } ^\circ\text{K}$	f) $\lambda$ $\text{cal/cm. sec. } ^\circ\text{K}$	g) $\lambda_g \text{ ber.}$ $\text{cal/cm. sec. } ^\circ\text{K}$
200	6,5	77 000	1380	55,8	—	—	0,0617	0,0617
250	64	81 350	1060	76,7	—	—	0,0483	0,0483
300	200	70 200	810	86,7	40,2	0,000464	0,0400	0,03954
350	426	57 900	627	92,4	32,6	0,00099	0,0343	0,03331
400	704	46 550	498	93,5	27,4	0,00169	0,03005	0,02836
450	1013	38 000	402	94,6	23,5	0,00249	0,0270	0,02451
500	1367	31 350	335	93,7	20,1	0,00347	0,0246	0,02113
550	1705	26 300	280	94,0	17,5	0,00447	0,0228	0,01833
600	2005	21 600	239	90,7	15,9	0,00547	0,0215	0,01603
650	2248	17 500	204	85,8	14,7	0,00645	0,0205	0,01405
700	2435	13 850	178	77,9	14,5	0,00734	0,0197	0,01236
715	2475	12 970	173	75,1	14,5	0,00758	0,0195	0,01192

a) gemessen Fig. 1.

b) aus Fig. 10.

c) extrapoliert nach Fig. 11.

d) Aktivierungsenergie-Anteil der Ladungsträgerwärmeleitfähigkeit in % der Ladungsträgerwärmeleitfähigkeit.

e) berechnet nach (13).

f) gemessen Fig. 6.

g)  $\lambda_g = \lambda - \lambda_{LT}$ .

Vorerst ist zwischen 600 und 715°K eine schwache Konzentrationsabhängigkeit der berechneten Gitterleitfähigkeit feststellbar; vor allem weicht der Wert für die Probe Wd von dem der beiden andern stärker ab. Ob diese Abweichung begründet werden kann mit der höheren Störstellenkonzentration dieser Probe, wodurch der Verlauf  $\zeta(T)$  und damit  $A_n(T)$  verändert werden könnte, lässt sich nicht entscheiden, da die aus den Messungen von elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit sich ergebenden zufälligen Fehler bei  $700^\circ\text{K} \pm 8\%$  betragen und damit grösser sind als die Abweichungen der verschiedenen Proben voneinander. Es ist also kein Einfluss der Verunreinigungen auf die Gitterleitfähigkeit feststellbar, was in Anbetracht der geringen Konzentration der Verunreinigungen auch zu erwarten ist.

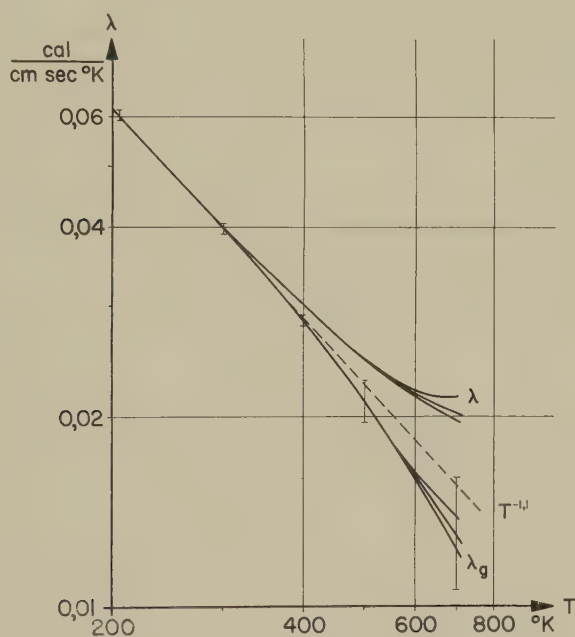


Fig. 15

Experimentell beobachtete Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  in Funktion der Temperatur  
 und berechnete Gitterleitfähigkeit  $\lambda_g$  in Funktion der Temperatur  
 mit absoluten Fehlergrenzen  $\overline{\lambda}$   
 ---- Gitterleitfähigkeit proportional  $T^{-1,1}$

Die Temperaturabhängigkeit der Gitterleitfähigkeit sollte theoretisch für  $T > \Theta$  und reine 3-Phononen-Prozesse nach PEIERLS<sup>44)</sup> durch  $\lambda_g \sim T^{-1}$  gegeben sein. Für reine 4-Phononen-Prozesse ist nach PEIERLS

und nach POMERANCHUK<sup>45)</sup> ein  $T^{-2}$ -Gesetz zu erwarten. Die 3-Phononen-Prozesse dürften aber überwiegen, so dass die Potenz wohl nahezu  $-1,0$  betragen wird. Die für die Gitterleitfähigkeit berechneten Werte sind nun in guter Übereinstimmung mit diesen theoretischen Voraussagen. Zwischen  $200$  und  $400^\circ\text{K}$  lässt sich  $\lambda_g$  durch  $T^{-1,1}$  darstellen, was auf einen wenn auch geringen Anteil von 4-Phononen-Stößen schliessen lässt. Oberhalb  $400^\circ\text{K}$  findet sich eine Abweichung vom  $T^{-1,1}$ -Verlauf. Der Grund dafür ist in der allzu vereinfachenden Annahme (12) über den Streumechanismus der Ladungsträger zu suchen. Vor allem könnte der Einfluss von Elektron-Loch- und Elektron-Elektron-Streuung bei hohen Temperaturen bedeutend sein (EHRENREICH<sup>27)</sup>), so dass sich bei Verwendung der Beziehung (12) ein falsches Bild ergibt. Der daraus für die Lorenz-Faktoren, speziell für  $A_n$ , entstehende systematische Fehler wurde abgeschätzt. Er liefert den Hauptbeitrag für den sehr grossen systematischen Fehler des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit von  $\pm 20\%$  bei  $\pm 700^\circ\text{K}$  und von  $\pm 8\%$  bei  $500^\circ\text{K}$ . Ausserdem sind daran noch die Beweglichkeiten der Elektronen und der Löcher stark beteiligt, wovon besonders die letztere schlecht bekannt ist. Wie aus Figur 15 ersichtlich ist, liegt die Kurve  $\lambda_g \sim T^{-1,1}$  für die höchsten Temperaturen noch knapp innerhalb dieser eingezeichneten Fehlergrenzen. Weil der Ladungsträgeranteil der Wärmeleitfähigkeit aus den angeführten Gründen nicht mit der nötigen Genauigkeit berechnet werden kann, lässt sich nur schwer etwas über den Verlauf der Gitterleitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb  $400^\circ\text{K}$  aussagen. Es scheint jedoch dort eher eine Abhängigkeit  $\lambda_g \sim T^{-n}$  vorzuliegen, wo  $|n| > 1,1$  ist, was auf einen stärkeren Einfluss von 4-Phononen-Prozessen hindeuten würde. Ein zusätzlicher Widerstand durch Streuung der Gitterschwingungen, mindestens der akustischen, an Elektronen sollte für Halbleiter nach STRATTON<sup>46)</sup> unbedeutend sein.

Sehr interessant wäre es nun, mit diesen Ergebnissen die Temperaturabhängigkeit der Gitterleitfähigkeit anderer Halbleiter zu vergleichen. Leider sind aber bis heute die dazu nötigen genauen Messungen und Berechnungen noch an sehr wenigen Substanzen ausgeführt worden. Immerhin scheint für InAs nach BOWERS *et al.*<sup>4)</sup> zwischen  $300$  und  $700^\circ\text{K}$  etwa  $\lambda_g \sim T^{-1,3}$  zu gelten, während für Germanium von SLACK und GLASS-BRENNER<sup>47)</sup>  $\lambda_g \sim T^{-1,2}$  gefunden wurde.

Für den Absolutwert der Gitterleitfähigkeit haben LEIBFRIED und SCHLOEMANN<sup>48)</sup> bei  $T > \Theta$  die Beziehung berechnet

$$\lambda_g = \frac{12}{5} 4^{1/3} \left( \frac{\hbar}{h} \right)^3 \frac{a M \Theta^3}{\gamma^2 T}, \quad (21)$$

worin  $a^3$  das Volumen pro Atom,  $M$  die Masse pro Atom,  $\Theta$  die Debye-Temperatur und  $\gamma$  die Grüneisen-Konstante bedeuten. Um den von uns

bei 400° K gemessenen Wert der Gitterwärmeleitfähigkeit aus (21) zu erhalten, muss  $\gamma = 2,0$  gesetzt werden, was im Vergleich mit den andern Substanzen sehr vernünftig scheint.

Gesamthaft darf also festgestellt werden, dass sich die experimentellen Daten in befriedigender Weise theoretisch erklären lassen. Von einer öfters vorgeschlagenen Wärmeleitung durch Exzitonen<sup>49)</sup> konnte nichts bemerkt werden.

#### 4. Schluss

Für die Gewährung finanzieller Mittel aus dem Arbeitsbeschaffungskredit des Bundes sind wir der EIDGENÖSSISCHEN KOMMISSION ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sehr zu Dank verpflichtet. Herzlich danken möchten wir auch Herrn Dr. R. G. MORRIS\*) für seine sehr wertvollen Hinweise und Anregungen sowie für die Durchführung wichtiger Hilfsexperimente.

Die Firma BROWN, BOVERI & CIE. AG., Baden, reinigte für uns unentgeltlich das Indium mittels Sperrelektrolyse, wofür wir ebenfalls unseren besten Dank aussprechen möchten.

#### Literaturverzeichnis

- 1) G. BUSCH und M. SCHNEIDER, *Helv. Phys. Acta* 27, 196 (1954), *Physica* 20, 1084 (1954).
- 2) H. WEISS, Halbleiter und Phosphore (Garmisch-Konferenz 1956), Braunschweig 1958, p. 497.
- 3) A. D. STUCKES, *Phys. Rev.* 107, 427 (1957).
- 4) R. BOWERS, R. W. URE, J. E. BAUERLE, A. J. CORNISH, *J. Appl. Phys.* 30, 930 (1959).
- 5) Y. KANAI und R. NII, *J. Phys. Chem. Solids* 8, 338 (1959).
- 5a) M. BETTMAN und J. E. SCHNEIDER in P. H. EGLI, *Thermoelectricity*, New York 1960, p. 295.
- 6) G. A. BUSCH und R. KERN, *Helv. Phys. Acta* 32, 24 (1959).
- 7) O. MADELUNG und H. WEISS, *Z. Naturf.* 9a, 527 (1954).
- 8) R. G. BRECKENRIDGE, R. F. BLUNT, W. R. HOSLER, H. P. R. FREDERIKSE, J. H. BECKER, W. OSHINSKY, *Phys. Rev.* 96, 571 (1954).
- 9) G. R. ANTELL, R. P. CHASMAR, C. H. CHAMPNESS, E. COHEN, *Rep. on the Meeting on Semiconductors, Rugby 1956*, p. 99.
- 10) H. J. HROSTOWSKI, F. J. MORIN, T. H. GEBALLE, G. H. WHEATLEY, *Phys. Rev.* 100, 1672 (1955).
- 11) E. H. PUTLEY, *Proc. Phys. Soc.* 73, 280 (1959).
- 12) Weitere Literaturzitate siehe BUSCH und KERN<sup>6)</sup>.
- 13) T. M. DAUPHINEE und E. MOOSER, *Rev. Sci. Instr.* 26, 660 (1955).
- 14) T. M. DAUPHINEE und S. B. WOODS, *Rev. Sci. Instr.* 26, 693 (1955).
- 15) R. JAGGI und R. SOMMERHALDER, *Helv. Phys. Acta* 32, 167 (1959).
- 16) J. R. DRABBLE und R. WOLFE, *J. Electronics* 3, 259 (1957).

\*) South Dakota School of Mines and Technology, Rapid City, South Dakota.



- 17) U. LEUENBERGER, Diplomarbeit ETH 1959 (unveröffentlicht).
- 18) T. M. DAUPHINEE, *Canad. J. Phys.* **31**, 577 (1953).
- 19) E. WETTSTEIN, Diplomarbeit ETH 1959 (unveröffentlicht).
- 20) R. W. POWELL, *Proc. Phys. Soc.* **46**, 659 (1934).
- 21) L. D. ARMSTRONG und T. M. DAUPHINEE, *Canad. J. Research A* **25**, 357 (1947).
- 22) L. GENZEL, *Z. für Phys.* **135**, 177 (1953).
- 23) G. BUSCH, E. STEIGMEIER und E. WETTSTEIN, *Helv. Phys. Acta* **32**, 463 (1959).
- 24) V. P. ZHUSE, *Doklady Akad. Nauk.* **98**, 711 (1954).
- 25) H. J. GOLDSMID, *Proc. Phys. Soc. B* **67**, 360 (1954).
- 26) H. WEISS, *Z. Naturf.* **11a**, 131 (1956).
- 27) H. EHRENREICH, *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 129 (1959), siehe auch *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 131 (1957).
- 28) E. O. KANE, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 249 (1956).
- 29) G. FISCHER, *Helv. Phys. Acta* **33**, 463 (1960).
- 30) C. HILSUM und R. BARRIE, *Proc. Phys. Soc.* **71**, 676 (1958), siehe auch S. W. KURNICK und R. N. ZITTER, *J. Appl. Phys.* **27**, 278 (1956).
- 31) D. W. GOODWIN, *Rep. on the Meeting on Semiconductors Rugby*, 1956, p. 137.
- 32) C. HILSUM, *Proc. Phys. Soc.* **74**, 81 (1959).
- 33) V. ROBERTS und J. E. QUARRINGTON, *J. Electronics* **1**, 152 (1955).
- 34) O. MADELUNG, *Handb. der Phys.* **XX**, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, p. 88.
- 35) D. J. HOWARTH und E. H. SONDHEIMER, *Proc. Roy. Soc. A* **219**, 53 (1953).
- 36) B. DAVYDOV und I. SHMUSHKEVITCH, *Uspekhi Fiz. Nauk.* **24**, 21 (1940).
- 37) P. J. PRICE, *Phys. Rev.* **95**, 596 (1954), *Phil. Mag.* **46**, 1252 (1955).
- 38) CH. ENZ, private Mitteilung (1954) (unveröffentlicht).
- 39) O. MADELUNG, *Z. Naturf.* **13a**, 22 (1958).
- 40) G. BUSCH, *Helv. Phys. Acta* **28**, 320 (1955), *J. Electronics* **1**, 178 (1955).
- 41) J. Mc'DOUGALL und E. C. STONER, *Trans. Roy. Soc. A* **237**, 67 (1939).
- 42) A. C. BEER, M. N. CHASE, P. F. CHOQUARD, *Helv. Phys. Acta* **28**, 529 (1955).
- 43) P. RHODES, *Proc. Roy. Soc. A* **204**, 396 (1950).
- 44) R. E. PEIERLS, *Quantum Theory of Solids*, Oxford 1955, p. 51.
- 45) I. POMERANCHUK, *J. of Phys. USSR* **7**, 197 (1943).
- 46) R. STRATTON, *Phil. Mag.* **2**, 422 (1957).
- 47) G. A. SLACK und C. GLASSBRENNER, *Phys. Rev.* **120**, 782 (1960).
- 48) G. LEIBFRIED und E. SCHLOEMANN, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen IIa/4*, 71 (1954).
- 49) A. F. IOFFE, *Canad. J. Phys.* **34**, 1342 (1956).



# Zur Frage der Vorzeichenumkehr des Magnetfeldes beim Meissnereffekt. I. Spiegelnde Oberflächenstreuung

von **R. Sommerhalder** und **H. Thomas**

IBM Forschungslaboratorium Zürich

(13. VII. 1960)

*Abstract.* The penetration of a longitudinal magnetic field through the wall of a superconducting hollow cylinder is calculated for an arbitrary nonlocal theory, assuming specular reflection of the electrons at the surfaces.

Numerical analysis for the case of Pippard's kernel predicts opposite signs of the magnetic fields inside and outside the cylinder above a certain critical wall thickness, which depends on the coherence length.

The calculated field attenuation ratio should allow experimental observation of this sign reversal for evaporated films, thus providing a direct proof of the nonlocal relation between vector potential and density of the supercurrents.

## 1. Einleitung

In der Londonschen Theorie der Supraleitung sind Vektorpotential  $A$  und Suprastromdichte  $j_s$  in jedem Punkt des Supraleiters zueinander proportional. Dieser Zusammenhang ist in den neueren Theorien der Supraleitung (PIPPARD 1953, BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER 1957) so verallgemeinert worden, dass die Dichte des Suprastroms am Orte  $r$  durch einen geeigneten *Mittelwert* des Vektorpotentials über eine Umgebung von  $r$  bestimmt wird.

Lokale und nichtlokale Theorie zeigen interessante Unterschiede beim Meissnereffekt. Während in der Londonschen Theorie ein statisches Magnetfeld unter der Oberfläche des Supraleiters exponentiell abfällt, somit in endlicher Distanz von der Oberfläche nie Null oder gar negativ werden kann, sagt die nichtlokale Theorie für den supraleitenden Halbraum einen Vorzeichenwechsel des Magnetfeldes mit Nulldurchgang in endlicher Entfernung von der Oberfläche voraus. Ein experimenteller Nachweis dieses Effektes ist bis jetzt nicht gelungen (LEWIS, COCHRAN, FRAUENFELDER, MAPOTHER und PEACOCK 1960). Da er aber einen direkten Beweis für die nichtlokale Verknüpfung zwischen Stromdichte und Vektorpotential liefern würde, unabhängig von der speziellen Art der

Mittelung (PIPPARD 1953), halten wir weitere Anstrengungen für lohnend.

Wir haben die von SCHAWLOW 1958 erstmals verwendete und seither öfters gebrauchte Eindringtiefmessung an supraleitenden Hohlkörpern (JAGGI und SOMMERHALDER 1958, 1959, 1960; ERLBACH, GARWIN und SARACHIK 1958\*), 1960; SARACHIK, GARWIN und ERLBACH 1960) auf ihre Eignung für ein derartiges Experiment geprüft. Dazu ist zu untersuchen, wie die Gegenwart der zweiten Grenzfläche die Feldverteilung nach der nichtlokalen Theorie beeinflusst. Es wird gezeigt, dass auch im Innern eines supraleitenden Hohlzylinders ein Vorzeichenwechsel des Feldes bei einer bestimmten Wanddicke stattfindet.

## 2. Berechnung der Feldabschwächung

Wir verwenden ein Verfahren, welches von SCHRIEFFER 1957 angegeben wurde.

An einen unendlich langen Hohlzylinder (Innenradius  $R$ , Wanddicke  $D$ ) werde aussen ein homogenes, longitudinales Magnetfeld  $H_a$  angelegt. Gesucht ist das in den Hohlraum eindringende Feld  $H_i$  als Funktion von  $H_a$ .

Bei genügend kleiner Wanddicke  $D \ll R$  lässt sich die Wand des Hohlzylinders als eben behandeln. Führt man nach Figur 1 kartesische Koordinaten  $(x, y, z)$  ein, so gilt aus Symmetriegründen für Magnetfeld  $\mathbf{H}$ , Vektorpotential  $\mathbf{A}$  und Suprastromdichte  $\mathbf{j}$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H} &= (0, 0, H(x)), \\ \mathbf{A} &= (0, A(x), 0), \\ \mathbf{j} &= (0, j(x), 0). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Aus den Maxwell'schen Gleichungen

$$\frac{dH}{dx} = -\frac{4\pi}{c} j(x), \quad \frac{dA}{dx} = H(x), \quad (2)$$

und der Verknüpfung zwischen Suprastromdichte und Vektorpotential

$$j(x) = -\frac{c}{4\pi} \int K(|x - x'|) A(x') dx' \quad (3)$$

ergibt sich für das Vektorpotential die Integrodifferentialgleichung

$$\frac{d^2 A}{dx^2} = \int K(|x - x'|) A(x') dx', \quad (4)$$

\*) Diese Arbeit bezieht sich auf ebene Filme, an die jedoch nur auf *einer* Seite ein äusseres Magnetfeld angelegt wird.

wobei die Form des Kerns  $K$  ( $|x - x'|$ ) zunächst noch offen bleiben kann. Die den Randbedingungen

$$\left(\frac{dA}{dx}\right)_{x=0} = H_i, \quad \left(\frac{dA}{dx}\right)_{x=D} = H_a \quad (5)$$

genügende Lösung von (4) hat die Form

$$A(x) = H_i \cdot f(x) + H_a \cdot g(x). \quad (6)$$

Sie muss zusätzlich am Innenrand des Hohlzylinders an die Bedingung

$$A(0) = RH_i/2 \quad (7)$$

angepasst werden. Aus (6) und (7) ergibt sich

$$\frac{H_i}{H_a} = g(0) / \left[ \frac{R}{2} - f(0) \right]. \quad (8)$$

Die Gleichung (4) soll hier für den Fall gelöst werden, dass die Elektronen an den Grenzflächen spiegelnd reflektiert werden. Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der Forderung, dass die Integration in (4) von  $-\infty$  bis  $+\infty$  erstreckt wird, wobei das Magnetfeld antisymmetrisch über das Intervall  $0 < x < D$  hinaus periodisch fortgesetzt wird (Fig. 2).

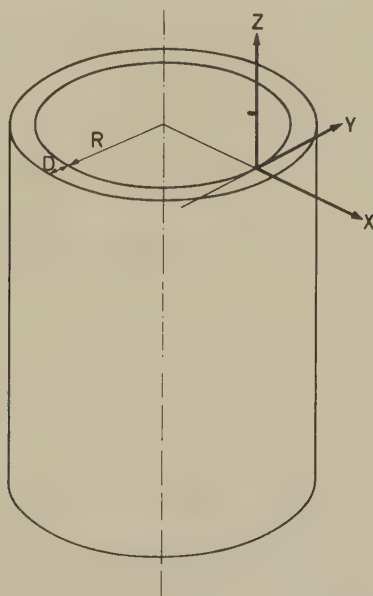


Fig. 1

Lage des Koordinatensystems  $(x, y, z)$  relativ zum Hohlzylinder.

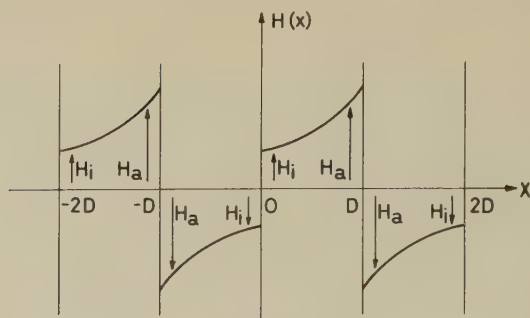


Fig. 2

Periodische Fortsetzung des Magnetfeldverlaufes  $H(x)$ , bedingt durch die spiegelnde Reflexion der Elektronen an den Oberflächen.

Die Randbedingungen (5) schreiben vor, dass das Magnetfeld an den Stellen  $x = 2kD$  um  $2H_i$ , an den Stellen  $x = (2k+1)D$  um  $-2H_a$  springt, wo  $k$  eine ganze Zahl bedeutet. Sie lassen sich dadurch ersetzen, dass an diesen Stellen Stromblätter mit einer Flächenstromdichte von  $-c/4\pi \cdot 2H_i$  bzw.  $+c/4\pi \cdot 2H_a$ , das heisst eine eingeprägte Stromdichte

$$\hat{j}(x) = \frac{c}{4\pi} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \{-2H_i \delta[x - 2kD] + 2H_a \delta[x - (2k+1)D]\}$$

eingeführt wird. Dann gilt an Stelle von (2)

$$-\frac{4\pi}{c} (j(x) + \hat{j}(x)) = \frac{d^2 A}{dx^2}, \quad (9)$$

während die Verknüpfung (3) zwischen Suprastrom und Vektorpotential erhalten bleibt. Gleichung (4) für das Vektorpotential geht daher über in

$$-\frac{d^2 A}{dx^2} - \int_{-\infty}^{+\infty} K(|x - x'|) A(x') dx' = -\frac{4\pi}{c} \hat{j}(x). \quad (10)$$

Mit Hilfe der Fourierzerlegung

$$\hat{j}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{j}_n \cdot \cos \frac{n\pi}{D} x \quad (11)$$

folgt aus (10) für die Fourierkomponenten des Vektorpotentials

$$\left[ \left( \frac{n\pi}{D} \right)^2 + K_n \right] \cdot A_n = \frac{4\pi}{c} \cdot \hat{j}_n$$

mit  $\frac{4\pi}{c} \cdot \hat{j}_0 = \frac{H_a - H_i}{D}$ ,  $\frac{4\pi}{c} \hat{j}_n = -\frac{2H_i}{D} + (-1)^n \frac{2H_a}{D}$  für  $n \neq 0$  (12)

und 
$$K_n = \int_{-\infty}^{+\infty} K(|t|) \cos\left(\frac{n\pi}{D} t\right) dt.$$

Damit hat sich das Vektorpotential in der Form (6) ergeben. Die Funktionen  $f(x)$  und  $g(x)$  werden

$$f(x) = -\frac{2}{D} \left\{ \frac{1}{2K_0} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos\left(\frac{n\pi}{D} x\right)}{\left(\frac{n\pi}{D}\right)^2 + K_n} \right\}, \quad (13)$$

$$g(x) = -\frac{2}{D} \left\{ \frac{1}{2K_0} - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\cos\left(\frac{n\pi}{D} x\right)}{\left(\frac{n\pi}{D}\right)^2 + K_n} \right\},$$

und das in den Hohlraum eingedrungene Feld ist daher nach (8)

$$H_i = \frac{\frac{1}{2K_0} - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \left[ \left(\frac{n\pi}{D}\right)^2 + K_n \right]^{-1}}{\frac{RD}{4} + \frac{1}{2K_0} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \left(\frac{n\pi}{D}\right)^2 + K_n \right]^{-1}} \cdot H_a. \quad (14)$$

Gleichung (14) gilt für einen beliebigen Kern  $K_n$ .

Man überzeugt sich leicht, dass der Londonsche Kern

$$K_n^L = \frac{1}{\lambda^2} \quad (\lambda = \text{Eindringtiefe}) \quad (15)$$

das bekannte Resultat

$$H_i = H_a / \left[ \frac{R}{2\lambda} \sinh \frac{D}{\lambda} + \cosh \frac{D}{\lambda} \right]$$

liefert.

Für den Pippardschen Kern

$$K_n^P = \frac{3}{2\lambda^2 \left(\frac{n\pi}{D} \xi_0\right) \left(\frac{n\pi}{D} \xi\right)^2} \left\{ \left[ 1 + \left(\frac{n\pi}{D} \xi\right)^2 \right] \operatorname{arctg} \left(\frac{n\pi}{D} \xi\right) - \frac{n\pi}{D} \xi \right\}, \quad (17)$$

wo

$\xi_0$  = Kohärenzlänge des ungestörten Kristalls,

$\xi$  = Kohärenzlänge des gestörten Kristalls,

ist (14) auf einer Rechenmaschine IBM 610 numerisch für zwei Sätze von Parameterwerten ausgewertet worden:

a)  $R = 1$  cm,  $\lambda = 500$  Å,  $\xi = \xi_0 = 2500$  Å (BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER 1957). Dies entspricht dem Fall einer ungestörten Zinnschicht.

b)  $R = 1$  cm,  $\lambda = 500$  Å,  $\xi_0 = 2500$  Å,  $\xi = 1000$  Å. Dies entspricht dem Fall einer Zinnschicht mit einer Struktur, wie sie in realen Schichten vorhanden ist (SCHAWLOW 1958, JAGGI und SOMMERHALDER 1960).

Die Resultate sind in Figur 3 dargestellt. Wie qualitativ zu erwarten ist, bewirken die Störungen in der Schicht ( $\xi < \xi_0$ ) eine Verschiebung des Nulldurchgangs des Magnetfeldes zu grösseren Schichtdicken, und es sind in realen Schichten für negatives  $H_i/H_a$  Abschwächungsverhältnisse von der Grössenordnung  $10^{-9}$  bis  $10^{-8}$  zu erwarten.

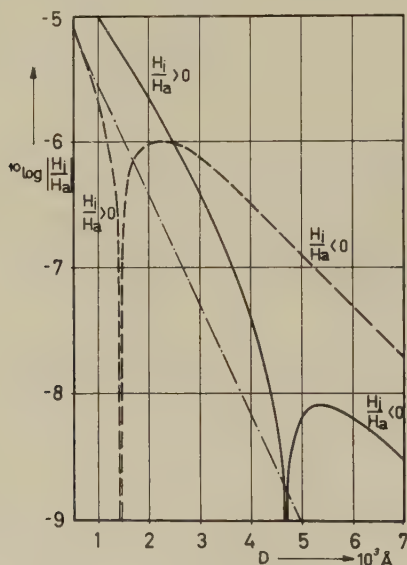


Fig. 3

Verhältnis der inneren zur äusseren Feldstärke  $H_i/H_a$  in Funktion der Filmdicke  $D$ .

Radius des Hohlzylinders  $R = 1$  cm.

— · — · — · — London'sche Theorie ( $\lambda = 500$  Å),

----- Pippard'sche Theorie ( $\xi = \xi_0 = 2500$  Å,  $\lambda = 500$  Å),

———— Pippard'sche Theorie ( $\xi_0 = 2500$  Å,  $\xi = 1000$  Å,  $\lambda = 500$  Å).

Da der Kern der BCS-Theorie dem Pippardschen Kern recht ähnlich ist, dürfte dort die Vorzeichenumkehr bei vergleichbaren Schichtdicken mit grössenordnungsmässig gleicher Feldabschwächung liegen. Die Beschränkung der Rechnung auf den Fall spiegelnder Reflexion der Elektronen in den Oberflächen ist physikalisch wohl nicht einschneidend (SONDHEIMER 1952).



Die experimentelle Untersuchung der Vorzeichenumkehr des Magnetfeldes ist vorgesehen. Eine Apparatur hiezu ist im Aufbau.

Wir danken Herrn K. E. DRANGEID für die Programmierung der numerischen Rechnungen und Herrn Dr. W. LINIGER für anregende Diskussionen.

### Literaturverzeichnis

- J. BARDEEN, L. N. COOPER und J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. *108*, 1175 (1957).  
E. ERLBACH, R. L. GARWIN und M. P. SARACHIK, Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II, *3*, 133 (1958); IBM. J. Res. Developm. *4*, 107 (1960).  
R. JAGGI und R. SOMMERHALDER, Helv. Phys. Acta *31*, 292 (1958); *32*, 313 (1959); *33*, 1 (1960).  
H. R. LEWIS, J. F. COCHRAN, H. FRAUENFELDER, D. E. MAPOTHER und R. N. PEACOCK, Z. Physik *158*, 26 (1960).  
A. B. PIPPARD, Proc. Roy. Soc. [A] *216*, 547 (1953).  
M. P. SARACHIK, R. L. GARWIN und E. ERLBACH, Phys. Rev. Lett. *4*, 52 (1960).  
A. L. SCHAWLOW, Phys. Rev. *109*, 1856 (1958).  
J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. *106*, 47 (1957).  
E. H. SONDHEIMER, Adv. in Physics *1*, 1 (1952).

## Über quantenmechanische Systeme mit einem stochastischen Hamiltonoperator\*)

von **H. Primas**

(Laboratorium für physikalische Chemie der ETH, Zürich)

(15. VIII. 1960)

*Summary.* This paper deals with the theory of quantum mechanical systems with a stochastic Hamiltonian which are of importance in the theory of dissipative systems and in experimental investigations of the response of physical systems by means of electronic devices. A new formal development of quantum mechanical density matrices is given that is valid even for strong stochastic perturbations. If the stochastic part of the Hamiltonian has a Gaussian distribution and an almost constant spectral density the given solution reduces to an expansion in terms of Hermite functionals which are orthonormal respective to the Wiener measure (Cameron-Martin development). This expansion is operationally meaningful and characterized by good convergence and simple properties. As an example of the application of the theory a new foundation of Bloch's relaxation theory is sketched.

### 1. Einleitung

Diese Arbeit ist ein Beitrag zur Theorie von quantenmechanischen Systemen, die durch einen Hamiltonoperator mit einem expliziten stochastischen Anteil beschrieben werden.

Solche Systeme sind als Modelle für viele physikalische, chemische und biologische Phänomene von Bedeutung. Dabei treten stochastische Hamiltonoperatoren in zwei grundsätzlich verschiedenen Zusammenhängen auf:

- a) Systeme, in denen gewisse äussere Parameter absichtlich stochastisch variiert werden.
- b) Zur Beschreibung dissipativer Systeme kann man das Modell der Ankopplung eines quantenmechanischen Systems an eine makroskopische Umgebung benutzen. Dieses Problem kann reduziert werden auf eine Beschreibung des Systems allein, wobei ein modifizierter Hamiltonoperator benutzt werden muss, der einen explizit stochastischen Anteil aufweist.

---

\*) Die Arbeit ist im wesentlichen identisch mit einer im November 1959 der Eidgenössischen Technischen Hochschule eingereichten Habilitationsschrift.

Für den ersten Fall werden wir in folgenden Arbeiten Anwendungsbeispiele aus dem Gebiet der Kernresonanzspektroskopie geben<sup>2)</sup>. Die Anwendung der Theorie auf die Beschreibung dissipativer Systeme ist im Anhang 3 kurz skizziert.

## 2. Das Response-Funktional quantenmechanischer Systeme

Die zu der Observablen  $A$  ( $A$  = hermitescher, zeitunabhängiger Operator) gehörige, makroskopisch beobachtbare Grösse sei  $a(t)$ . Nach der Quantenmechanik ist  $a(t)$  gegeben durch

$$a(t) = Sp \{A \varrho(t)\} \quad (2-1)$$

wobei die Dichtematrix  $\varrho(t)$  der Differentialgleichung

$$i \dot{\varrho}(t) = [H, \varrho(t)] \quad (+ \text{ Anfangsbedingung}) \quad (2-2)$$

genügt. Der Hamiltonoperator  $H$  des Systems darf explizite zeitabhängig sein. Hat der Hamiltonoperator  $H$  die Form

$$H(t) = H_0(t) + s(t) \cdot V \quad (2-3)$$

$V$  = explizite zeitunabhängig

$s(t)$  = äusserer Parameter ( $c$ -Zahlfunktion)

so ist die beobachtbare Grösse  $a(t)$  ein Funktional des Parameters  $s(t)$ . Wir können die klassischen Grössen  $s(t)$  als Input und  $a(t)$  als Output des Systems betrachten und bezeichnen dann  $R$

$$a(t) = R \{s(t)\} \quad (2-4)$$

als das Response-Funktional des Systems.

Begnügt man sich mit einer Näherung, in der der Output  $a(t)$  linear von dem Input  $s(t)$  abhängt, so kann man leicht eine vollständige Übersicht über alle auftretenden Probleme erreichen. Eine solche lineare Theorie wurde vor allem von R. KUBO<sup>3), 4), 27), 28)</sup> im Detail ausgearbeitet. Die höheren Terme dieser Entwicklung können leicht angegeben werden; man erhält dann eine Volterra-Entwicklung<sup>5)</sup> des Response-Funktionalen  $R$  nach Potenzen von  $V$ . Diese Volterra-Darstellung des Responsefunktionalen ist aber oft von nur geringem praktischem Wert. Bei wesentlichen Nichtlinearitäten des Systems ist die Volterra-Entwicklung nur langsam oder gar nicht konvergent. Ist der Input  $s(t)$  eine stochastische Funktion, so stösst die Berechnung der stochastischen Invarianten des Outputs  $a(t)$  aus denjenigen des Inputs bei einer Volterra-Entwicklung im allgemeinen auf ernsthafte Schwierigkeiten.

Im folgenden geben wir für den Fall eines stochastischen Inputs eine Darstellung des Responsefunktional, welche die erwähnten Nachteile nicht besitzt. Es handelt sich um eine Entwicklung, die mit den asymptotischen Methoden von BOGOLIUBOV und MITROPOLSKII<sup>6)</sup> eine gewisse Verwandtschaft besitzt. Wählt man als Inputfunktion eine stochastische Funktion mit Gaußscher Wahrscheinlichkeitsdichte und weissem Spektrum, so erhält man eine besonders einfache und konvergente Entwicklung nach stochastisch orthogonalen Funktionalen (vgl. Kap. 4). Wie N. WIENER<sup>7)</sup> eindrucklich zeigte, ist die Methode «white noise input» das angemessene mathematische *und* experimentelle Hilfsmittel zur Untersuchung nichtlinearer Systeme. In diesem Zusammenhang dürften die folgenden Resultate auch eine allgemeinere Bedeutung für die Untersuchung quantenmechanischer Systeme haben.

### 3. Asymptotische Entwicklung des Response-Funktional

#### 31. Einleitung

Basierend auf dem Lemma 1 des Anhangs geben wir im folgenden eine asymptotische Entwicklung der gewöhnlichen Dichtematrix  $\varrho(t)$  und der Karplus-Schwinger Dichtematrix  $P(t)$ . Diese Dichtematrizen sind durch Operatoren-Differentialgleichungen definiert; für die gewöhnliche Dichtematrix gilt bekanntlich

$$\dot{\varrho}(t) = -i [H(t), \varrho(t)] \quad (31-1)$$

+ Anfangsbedingung,

während für die Dichtematrix  $P(t)$  nach KARPLUS und SCHWINGER<sup>1)</sup> gilt:

$$P(t) = -i [H(t), P(t)] - \omega \{P(t) - P_0(t)\} \quad (31-2)$$

mit

$$P_0(t) = \exp \{-\beta H(t)\} / S \rho \exp \{-\beta H(t)\} \quad (31-3)$$

$$\beta = 1/kT \quad (31-4)$$

Der Formalismus von KARPLUS und SCHWINGER berücksichtigt auf einfachste Weise eine Relaxation des Systems mit der Umgebung;  $\omega$  ist eine reziproke Relaxationszeit. Die Benützung der KARPLUS-SCHWINGER-Dichtematrix  $P(t)$  anstelle der gewöhnlichen Dichtematrix  $\varrho(t)$  ist immer dann angebracht, wenn für das betreffende Problem das detaillierte Relaxationsverhalten nicht von Interesse ist, aber trotzdem eine Relaxation in grosso modo berücksichtigt werden muss. Z. B. darf man bei Systemen, die ein Sättigungsverhalten zeigen, die Dissipation mit der Umgebung nie vernachlässigen; andererseits ist in diesen Fällen eine

globale Erfassung der Relaxation nach KARPLUS und SCHWINGER oft hinreichend.

Obwohl die Differentialgleichung (31-1) formal ein Spezialfall der Differentialgleichung (31-2) ist, erweist es sich als zweckmässig, diese beiden Fälle separat zu diskutieren. In Kap. 32 geben wir die Entwicklung der gewöhnlichen Dichtematrix  $\varrho(t)$  und in Kap. 33 die Entwicklung der Karplus-Schwinger-Dichtematrix  $P(t)$ .

Über die Struktur des Hamiltonoperators  $H(t)$  machen wir folgende Annahmen. Der Hamiltonoperator soll sich in zwei hermitesche Operatoren  $H_0(t)$  und  $V(t)$  aufspalten lassen.

$$H(t) = H_0(t) + \sigma V(t) \quad (31-5)$$

wobei  $H_0(t)$  immer ein *nicht*-stochastischer Operator sein soll;  $\sigma$  ist eine reelle Zahl. In praktisch allen physikalischen Anwendungen kann  $V(t)$  zerlegt werden:

$$V(t) = \sum_n s_n(t) \cdot V_n \quad (31-6)$$

wobei die  $V_n$  zeitunabhängige hermitesche Operatoren sein sollen. Die  $s_n(t)$  seien stationäre stochastische  $c$ -Zahlfunktionen, von denen wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen dürfen, dass ihr stochastischer Mittelwert verschwinde. *Als Mittelwert einer stochastischen Funktion wählen wir immer den Ensemblemittelwert* (im Gegensatz zum Zeitmittelwert). Somit ist

$$\langle s_n(t) \rangle = 0 \quad (31-7)$$

$$\langle \dots \rangle = \text{Ensemblemittelwert} \quad (31-8)$$

Um die Formeln etwas einfacher schreiben zu können, werden wir im Verlaufe der Rechnung eine Spezialisierung vornehmen, nämlich dass  $V(t)$  die etwas einfachere Struktur

$$V(t) = s(t) \cdot V \quad (31-9)$$

habe. Solange die  $s_n(t)$  nicht korreliert sind ( $\langle s_n s_m \rangle = 0$  für  $n \neq m$ ), bedeutet dies keine Einschränkung der Allgemeinheit; der allgemeine Fall kann mit genau den gleichen Methoden erledigt werden. \*)

*Alle folgenden Beziehungen sollen nur formale Relationen sein; Konvergenzfragen müssten von Fall zu Fall erledigt werden. Deshalb machen wir keine weiteren Konvergenzvoraussetzungen über die Operatoren und über die stochastischen Zeitfunktionen.*

\*) Im allgemeinen Fall transformiert man vorteilhafterweise auf stochastisch unabhängige Variable, vergleiche dazu z. B. das Referat von LAX<sup>28)</sup>.

### 32. Entwicklung der gewöhnlichen Dichtematrix

Zur Behandlung der Differentialgleichung (31-1) mit dem Hamiltonoperator (31-5) transformieren wir zunächst mit dem Operator  $H_0$  in die Wechselwirkungsdarstellung. Wir definieren einen unitären Operator  $S(t)$  durch die Differentialgleichung

$$S(t) = i S(t) H_0(t); S(0) = 1 \quad (32-1)$$

Falls  $H_0$  explizite zeitunabhängig ist, gilt natürlich

$$S(t) = \exp \{i H_0 t\} \quad (32-2)$$

Mit den transformierten Grössen

$$\bar{\varrho}(t) = S(t) \varrho(t) S^\dagger(t) \quad (32-3)$$

$$V(t) = S(t) V(t) S^\dagger(t) \quad (32-4)$$

reduziert sich dann die Differentialgleichung (31-1) auf die folgende:

$$i \dot{\bar{\varrho}}(t) = [\bar{V}(t), \bar{\varrho}(t)] \quad (32-5)$$

Den Ensemblemittelwert von  $\varrho(t)$  bezeichnen wir mit  $\varphi(t)$ ,

$$\langle \varrho(t) \rangle = \varphi(t) \quad (32-6)$$

und analog in der Wechselwirkungsdarstellung

$$\bar{\varphi}(t) = \langle \bar{\varrho}(t) \rangle = S(t) \varphi(t) S^\dagger(t) \quad (32-7)$$

Auf Gleichung (32-5) können wir nun das Lemma 1 des Anhangs anwenden und erhalten dann folgende Entwicklung (setze  $\bar{\varrho}(t) = R(t)$ ,  $V(t) = V(t)$ ,  $Q(t) = 0$ ):

$$\bar{\varrho}(t) = \bar{\varphi}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \sigma^n F_n(t) \quad (32-8)$$

wobei der Mittelwert  $\bar{\varphi}(t)$  Lösung folgender nicht-stochastischer Integro-Differentialgleichung ist:

$$\dot{\bar{\varphi}}(t) = -i \sum_{n=2}^{\infty} \sigma^n \langle [\bar{V}(t), F_{n-1}(t)] \rangle \quad (32-9)$$

Die  $F_n$  sind rekursiv gegeben durch

$$F_1(t) = -i \int_{-\infty}^t [\bar{V}(\tau), \bar{\varphi}(\tau)] d\tau \quad (32-10)$$



$$F_n(t) = -i \int_{-\infty}^t \{ [\bar{V}(\tau), F_{n-1}(\tau) - \langle [\bar{V}(\tau), F_{n-1}(\tau)] \rangle] \} d\tau \quad (32-11)$$

für  $n > 1$

Dies ist die allgemeine Lösung des Problems. Für den Spezialfall, dass  $V(t)$  die einfache Struktur

$$V(t) = s(t) \cdot V \quad (32-12)$$

$$\text{mit } \langle s(t) \rangle = 0$$

aufweist, folgt aus (32-8) bis (32-11) sofort folgende Darstellung für die ersten Terme:

$$\bar{\varrho}(t) = \bar{\varphi}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \sigma^n (-i)^n \int_{-\infty}^{t_1} dt_1 \int_{-\infty}^{t_2} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \cdot f_n(t_1, \dots, t_n) \cdot W_n(t_1, \dots, t_n) \quad (32-13)$$

Dabei ist  $\bar{\varphi}(t)$  die Lösung folgender nicht-stochastischer Integro-Differentialgleichung:

$$\dot{\bar{\varphi}}(t) = \sum_{n=2}^{\infty} \sigma^n (-i)^n \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-2}} dt_{n-1} \cdot g_n(t, t_1, \dots, t_{n-1}) \cdot W_n(t, t_1, \dots, t_{n-1}) \quad (32-14)$$

Es wurden folgende Abkürzungen benützt:

$$W_n(t_1, \dots, t_n) = [\bar{V}(t_1), [\bar{V}(t_2), [\dots [\bar{V}(t_n), \bar{\varphi}(t_n)] \dots]]] \quad (32-15)$$

$$f_1(t_1) = s(t_1) \quad (32-16)$$

$$f_2(t_1, t_2) = s(t_1) s(t_2) - \langle s(t_1) s(t_2) \rangle$$

$$f_3(t_1, t_2, t_3) = s(t_1) s(t_2) s(t_3) - s(t_1) \langle s(t_2) s(t_3) \rangle - \langle s(t_1) s(t_2) s(t_3) \rangle$$

$$f_4(t_1, t_2, t_3, t_4) = s(t_1) s(t_2) s(t_3) s(t_4) - s(t_1) s(t_2) \langle s(t_3) s(t_4) \rangle - s(t_1) \langle s(t_2) s(t_3) s(t_4) \rangle + \langle s(t_1) s(t_2) \rangle \langle s(t_3) s(t_4) \rangle \text{ etc.}$$

$$g_2(t_1, t_2) = \langle s(t_1) s(t_2) \rangle \quad (32-17)$$

$$\begin{aligned}
g_3(t_1, t_2, t_3) &= \langle s(t_1) s(t_2) s(t_3) \rangle \\
g_4(t_1, t_2, t_3, t_4) &= \langle s(t_1) s(t_2) s(t_3) s(t_4) \rangle - \langle s(t_1) s(t_2) \rangle \langle s(t_3) s(t_4) \rangle \\
g_5(t_1, t_2, t_3, t_4, t_5) &= \langle s(t_1) s(t_2) s(t_3) s(t_4) s(t_5) \rangle - \langle s(t_1) s(t_2) s(t_3) \rangle \\
&\quad \langle s(t_4) s(t_5) \rangle - \langle s(t_1) s(t_2) \rangle \langle s(t_3) s(t_4) s(t_5) \rangle \quad \text{etc.}
\end{aligned}$$

Mit der Relation (2-1)

$$a(t) = S\hat{p} \{A \varrho(t)\} = S\hat{p} \{\bar{A}(t) \bar{\varrho}(t)\}$$

ergibt dies die gewünschte Darstellung des Reponsefunktionalis.

### 33. Entwicklung der Karplus-Schwinger-Dichtematrix

Durch die Substitution

$$R(t) = e^{\omega t} P(t) \quad (33-1)$$

$$Q(t) = e^{\omega t} P_0(t) \quad (33-2)$$

vereinfacht sich die Karplus-Schwinger-Differentialgleichung (31-2) wie folgt:

$$\dot{R}(t) = -i [H(t), R(t)] + \omega Q(t) \quad (33-3)$$

Analog wie in Kap. 32 gehen wir mit dem unitären Operator  $S$  von Gl. (32-1) zur Wechselwirkungsdarstellung über und bezeichnen die transformierten Größen mit einem Querstrich.

$$\bar{X} = S(t) X S^\dagger(t), \quad \bar{X}(0) = X(0) \quad (33-4)$$

für  $X = V, P, P_0, R, Q, \varphi$

Mit (31-5) folgt dann aus (33-3):

$$\dot{\bar{R}}(t) = -i \sigma [\bar{V}(t), R(t)] + \omega \bar{Q}(t) \quad (33-5)$$

Diese Gleichung hat genau die Form der Operatorengleichung von Lemma 1 des Anhangs, also folgt die Entwicklung:

$$\bar{\varphi}(t) = \langle \bar{R}(t) \rangle \quad (33-6)$$

$$\bar{R}(t) = \bar{\varphi}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \sigma^n F_n(t) \quad (33-7)$$

Der Mittelwert  $\varphi(t)$  ist die Lösung folgender nicht-stochastischer Integro-Differentialgleichung

$$\dot{\bar{\varphi}}(t) = \omega \langle Q(t) \rangle - i \sum_{n=2}^{\infty} \sigma^n \langle [\bar{V}(t), F_{n-1}(t)] \rangle \tag{33-8}$$

Die  $F_n$  sind rekursiv gegeben durch

$$\begin{aligned} F_n(t) = & -i \int_{-\infty}^t \{ [\bar{V}(\tau), F_{n-1}(\tau)] - \langle [\bar{V}(\tau), F_{n-1}(\tau)] \rangle \} d\tau + \\ & + \int_{-\infty}^t \{ \bar{Q}_n(\tau) - \langle \bar{Q}_n(\tau) \rangle \} d\tau \text{ für } n > 1 \end{aligned} \tag{33-9}$$

$$F_1(t) = -i \int_{-\infty}^t [\bar{V}(\tau), \bar{\varphi}(\tau)] d\tau + \omega \int_{-\infty}^t \{ \bar{Q}_1(\tau) - \langle \bar{Q}_1(\tau) \rangle \} d\tau \tag{33-10}$$

$$\text{mit } \bar{Q}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n Q_n(t) \tag{33-11}$$

Dies ist die exakte Lösung des Problems. Für den praktisch oft eintreten Fall «hoher Temperaturen» lassen sich wesentliche Vereinfachungen erreichen. Dazu entwickeln wir nach Potenzen von  $\beta = 1/kT$  und brechen nach dem linearen Term ab. Praktisch verschwindet oft die Spur des Operators  $V$ ; machen wir auch diese unwesentliche Annahme,

$$Sp \{ V(t) \} = 0 \tag{33-12}$$

so ergibt die Entwicklung von  $P_0$  (Glg. 31-3):

$$P_0 = \kappa \{ 1 - \beta H_0 - \sigma \beta V + O(\beta^2) \} \tag{33-13}$$

mit

$$\kappa = 1/Sp \{ 1 - \beta H_0 \} \tag{33-14}$$

mit (33-2) und (33-11) folgt dann

$$\bar{Q}(t) = \kappa e^{\omega t} \{ 1 - \beta H_0 - \sigma \beta \bar{V}(t) \} \tag{33-15}$$

also:

$$\bar{Q}_0 = \kappa e^{\omega t} (1 - \beta H_0) \tag{33-16}$$

$$Q_1 = - \kappa e^{\omega t} \bar{V}(t) \tag{33-17}$$

$$Q_n = 0 \text{ für } n > 1 \tag{33-18}$$

Damit folgt aus (33-8) bis (33-11):

$$\dot{\bar{\varphi}}(t) = \omega Q_0 - i \sum_{n=2}^{\infty} \sigma^n \langle [\bar{V}(t), F_{n-1}(t)] \rangle$$

$$F_1(t) = -i \int_{-\infty}^t [\bar{V}(\tau), \bar{\varphi}(\tau)] d\tau - \omega \kappa \beta \int_{-\infty}^t e^{\tau\omega} \bar{V}(\tau) d\tau \quad (33-20)$$

$$F_n(t) = -i \int_{-\infty}^t \{[\bar{V}(\tau), F_{n-1}(\tau) - \langle [\bar{V}(\tau), F_{n-1}(\tau)] \rangle\} d\tau \quad (33-21)$$

#### 4. Entwicklung des Responsefunktionals nach orthonormalen Funktionalen bezüglich dem Wienerischen Mass

##### 41. Einleitung

In einer grundlegenden Arbeit führten CAMERON und MARTIN<sup>8)</sup> eine Orthogonalentwicklung von nicht-linearen Funktionalen bezüglich dem Wienerischen Mass\*) ein. Die im vorhergehenden Kapitel hergeleitete Darstellung des Responsefunktionals enthält nun als Spezialfall eine solche Entwicklung nach Orthogonalfunktionalen und gewinnt damit eine wesentlich tieferliegende Bedeutung. Zur Darstellung dieses Zusammenhanges werden wir nun nicht den abstrakten mathematischen Apparat des Wienerischen Masses benutzen. Wir bevorzugen hier eine physikalisch anschaulichere Darstellungsweise, wie sie etwa in der Elektronik üblich ist und benützen auch die dort übliche Sprechweise. Es sei aber darauf hingewiesen, dass alle unsere Resultate mathematisch einwandfrei mit dem Wienerischen Mass hergeleitet werden können und mit diesen völlig identisch sind.

Für unsere Darstellungsart benötigen wir den aus der Elektronik entlehnten Begriff des «white noise». Darunter sei folgendes verstanden:  $\sigma s(t)$  sei eine stationäre stochastische Funktion mit Gausscher Wahrscheinlichkeitsverteilung, die im Frequenzbereich  $-B/2 < \omega < B/2$  eine konstante Spektraldichte von  $\sigma^2/B$  habe und ausserhalb dieses Bereiches verschwinde.

$$P(\omega) = \begin{cases} = \sigma^2/B & \text{für } -B/2 < \omega < B/2 \\ = 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Korrelationsfunktion  $\sigma^2 K(t)$  ist die Fouriertransformierte der Spektraldichte  $P(\omega)$ , also

$$\sigma^2 K(t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \sigma^2 \cdot \frac{\sin(Bt/2)}{(Bt/2)}$$

\*) Für eine Einführung in die Theorie des Wienerischen Masses vgl. etwa GELFAND, JAGLOM<sup>9)</sup>, WIENER<sup>7)</sup>, KAC<sup>10)</sup>.

Für «weissen Noise» sollte man die Bandbreite  $B$  unendlich wählen, was aber auf Konvergenzschwierigkeiten führt, wenn man das Wiener'sche Mass vermeiden will. Wir wählen  $B$  endlich, aber sehr gross. Man kann in jedem spezifizierten Anwendungsbeispiel die Bandbreite  $B$  so gross wählen, dass die Korrelationsfunktion  $\sigma^2 K(t)$  beliebig genau durch eine Dirac'sche Deltafunktion approximiert wird, d. h.

$$\sigma^2 K(t) \approx 2\pi \sigma^2 / B \cdot \delta(t)$$

Die physikalisch bedeutsame Grösse ist nicht die Streuung  $\sigma^2$ , sondern die Streuung pro Bandbreite,  $\sigma^2/B$ .

#### 42. Spezialisierung der früheren Resultate für weissen Noise als Inputfunktion

Wir spezialisieren nun die früheren Resultate für den Fall, dass der Hamiltonoperator die einfache Struktur

$$H(t) = H_0 + s(t) V \quad (42-1)$$

hat.  $H_0$  und  $V$  seien nun zeitunabhängige Operatoren (dies ist eine unwesentliche Einschränkung) und  $s(t)$  sei Gausscher weisser Noise mit dem Mittelwert Null

$$\langle s(t) \rangle = 0 \quad (42-2)$$

Für weissen Noise ist es bequem die Normierung der stochastischen Funktion zu ändern; wir schreiben

$$H = H_0 + \lambda r(t) V$$

mit

$$\lambda = \sqrt{2\pi \sigma^2 / B} \quad (\lambda^2 = \text{Streuung pro Bandbreite})$$

Dann gelten für  $r(t)$  bekanntlich folgende Relationen:

$$\langle r(t_1) r(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2) \quad (42-3)$$

$$\langle r(t_1) \dots r(t_{2n}) \rangle = \sum \prod_{(jk)} \delta(t_j - t_k) \quad (42-4)$$

$$\langle r(t_1) \dots r(t_{2n+1}) \rangle = 0 \quad (42-5)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Die Summe in (42-4) erstreckt sich über alle Möglichkeiten,  $2n$  Terme  $t_1, t_2, \dots, t_{2n}$  in  $n$  Paare zu teilen und das Produkt ist über alle Paare dieser Aufteilung.

Mit diesen Relationen vereinfachen sich nun die früheren Resultate ausserordentlich:

*Entwicklung der gewöhnlichen Dichtematrix* (vgl. Kap. 32). Mit Hilfe von Lemma 2 des Anhangs ist sofort zu sehen, dass im Integral (32-14) nur die Funktion  $g_2$  (Gl. 32-17) einen nicht-verschwindenden Beitrag gibt. Somit erhalten wir das einfache Resultat:

$$\dot{\bar{\varphi}}(t) = -\lambda^2 [\bar{V}(t), [\bar{V}(t), \bar{\varphi}(t)]] \quad (42-6)$$

*Entwicklung der Karplus-Schwinger-Dichtematrix* (vgl. Kap. 33). Wir beschränken uns auf den Fall «hoher Temperaturen». Aus Gl. (39-19) folgt genau analog nach kurzer Rechnung:

$$\dot{\bar{\varphi}}(t) = \omega Q_0 - \lambda^2 [\bar{V}(t), [\bar{V}(t), \bar{\varphi}(t)]] \quad (42-7)$$

#### 43. $n$ -dimensionale Hermitesche Funktionalpolynome

In vielen Problemen mit weissem gausschen Noise erweist es sich als vorteilhaft,  $n$ -dimensionale Hermitesche Funktionalpolynome einzuführen (vgl. etwa ZADEH<sup>11</sup>), WIENER<sup>7</sup>). Wir benützen als Definition der  $n$ -dimensionalen Hermiteschen Polynome diejenige von GRAD<sup>12</sup>). In einer funktionalen Schreibweise lauten die ersten dieser Polynome

$$\begin{aligned} H_0 &= 1 \\ H_1(t_j) &= r(t_j) \\ H_2(t_j, t_k) &= r(t_j) r(t_k) - \delta(t_j - t_k) \\ H_3(t_j, t_k, t_m) &= r(t_j) r(t_k) r(t_m) - \\ &\quad - r(t_j) \delta(t_k - t_m) - \\ &\quad - r(t_k) \delta(t_j - t_m) - \\ &\quad - r(t_m) \delta(t_j - t_k) \end{aligned} \quad (43-1) \quad \text{etc.}$$

Dabei benützen wir die Abkürzung

$$H_n(t_1, \dots, t_n) = H\{r(t_1), \dots, r(t_n)\} \quad (43-2)$$

Mit den Relationen (42-3) bis (42-5) ergeben sich folgende *Orthogonalitätsrelationen*:

$$\langle H_n(t_1, \dots, t_n) \cdot H_m(\tau_1, \dots, \tau_m) \rangle = \delta_{nm} \sum \prod_{(j,k)} \delta(t_j - \tau_k) \quad (43-3)$$



Die Summe erstreckt sich wiederum über alle Möglichkeiten, aus  $t_1, \dots, t_n$  und  $\tau_1, \dots, \tau_n$  Paare zu bilden und das Produkt geht über alle Paare einer solchen Aufteilung.

Im Gegensatz zu den Funktionalen von Gl. (32-16) ist in der Hermite-schen Funktionalpolynomen (43-1) keine Zeitrichtung ausgezeichnet. Es ist nun bemerkenswert, dass in der Entwicklung (32-13) die Funktionalen  $f_n$  durch die Hermite-schen Funktionalen  $H_n$  ersetzt werden können. Es gilt

$$\bar{\varrho}(t) = \bar{\varphi}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n (-i)^n \int_{-\infty}^t dt_1 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n H_n(t_1, \dots, t_n) W_n(t_1, \dots, t_n) \quad (43-4)$$

Die Differenz zwischen dem Ausdruck (32-13) und demjenigen von (43-4) sind alles Integrale, die nach Lemma 2 des Anhangs verschwinden. *Diese Möglichkeit der Einführung orthogonaler Polynome ist typisch für den weissen Noise und kann nicht in einfacher Weise auf stochastische Funktionen mit einem anderen Powerspektrum verallgemeinert werden.* Diese Tatsache hängt mit der ausgezeichneten Stellung des Wiener-schen Masses zusammen.

#### 44. Mittelwert und Spektrum für ein stationäres Responsefunktional

Bis jetzt benützen wir nicht, dass im Hamiltonoperator (42-1) die Operatoren  $H_0$  und  $V$  explizite zeitunabhängig sind. Ist dies aber der Fall, so wird das Reponsefunktional stationär und die Berechnung der Spektraldichte der Response ist dann sinnvoll und in einfacher Weise möglich.

Vorteilhafterweise transformieren wir von der Wechselwirkungsdarstellung mit dem Operator  $S^+$  (Gl. 32-2)

$$S^+ = \exp \{-i H_0 t\} \quad (44-1)$$

wieder in die Schrödingerdarstellung zurück. Wir formulieren im folgenden alle Resultate für die Karplus-Schwinger-Dichtematrix\*). Die Schrödingerdarstellung von Glg. (42-7) lautet

$$\dot{\varphi}(t) = -i [H_0, \varphi(t)] - \lambda^2 [[V, [V, \varphi(t)]] + \omega Q_0 \quad (44-2)$$

\*) Wir benützen die Näherung der «hohen Temperatur» von Kap. 33 und lassen der Einfachheit halber auch den meistens verschwindend kleinen Kreuzterm zwischen Relaxation und Temperatureinfluss in Gl. (33-20) (letzter Term in der Gleichung für  $F_1$  weg). Dies ist keine wesentliche Einschränkung; die exakte Theorie kann genau analog entwickelt werden. Wesentlich ist lediglich die Mitberücksichtigung der Relaxation in grosso modo; ohne Relaxation wäre die Existenz des Grenzwertes (44-4) nicht gesichert.

Macht man die Substitutionen (33-1) und (33-2) wieder rückgängig, so erhält man:

$$\frac{d}{dt} \langle P \rangle = -i [H_0, \langle P \rangle] - \lambda^2 [V, [V, \langle P \rangle]] - \omega \{ \langle P \rangle - \kappa (1 - \beta H_0) \} \quad (44-3)$$

Da diese Differentialgleichung ein stationäres System beschreibt, muss  $\langle P \rangle$  nach Abklingen des Einschwingvorganges asymptotisch zeitunabhängig werden; wir definieren

$$II = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle P \rangle \quad (44-4)$$

Da die Existenz dieses Limes aus physikalischen Gründen evident ist, können wir zu seiner Berechnung folgendes Abelsches Theorem der Laplacetransformation benutzen,

$$II = \lim_{p \rightarrow +0} p \int_0^{\infty} e^{-pt} \langle P(t) \rangle dt$$

Durch Laplacetransformation der Gleichung (44-3) folgt damit:

$$i [H_0, II] + \lambda^2 [V, [V, II]] = \omega \{ \kappa (1 - \beta H_0) - II \} \quad (44-3a)$$

Zur Berechnung des stationären Teils des Spektrums können wir  $\langle P \rangle$  durch  $II$  ersetzen. Unter den gemachten Annahmen sind die Gleichungen für die  $F_1$  und  $F_n$  für die gewöhnliche und für die Karplus-Schwinger-Dichtematrix formal identisch sind (vgl. Gl. (32-10) und (32-11) mit Gl. (33-20) und (33-21)), können wir für das folgende direkt das Resultat (43-4) benutzen. In der Schrödingerdarstellung lautet nun Gl. (43-4)\*):

$$P(t) = II + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n (-i)^n \int_{-\infty}^t dt_1 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \cdot H_n(t_1, \dots, t_n) \cdot$$

$$\cdot [\bar{V}(t_1 - t), [\bar{V}(t_2 - t), \dots, [\bar{V}(t_n - t), \bar{II}(t_n - t)] \dots]] \quad (44-5)$$

mit

$$\bar{II}(t) = e^{iH_0 t} II e^{iH_0 t} \quad (44-6)$$

Daraus folgt durch die Substitution  $\tau_j = t - t_j$ :

\*) Den asymptotisch verschwindende Einschwingvorgang haben wir bereits weggelassen.

$$P(t) = \Pi + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n (-i)^n \int_0^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{\tau_{n-1}}^{\infty} d\tau_n \cdot H_n(t - \tau_1, \dots, t - \tau_n) \cdot [\bar{V}(-\tau_1), [\bar{V}(-\tau_2), \dots, [\bar{V}(-\tau_n), \bar{\Pi}(-\tau_n)] \dots]] \quad (44-7)$$

Zur Berechnung des quantenmechanischen Erwartungswertes  $a(t)$  der Observablen  $A$  führen wir folgende Kerne ein:

$$K_0 = S\bar{p}\{A \Pi\} \quad (44-8)$$

$$K_n(\tau_1, \dots, \tau_n) = \lambda^n (-i)^n U(\tau_1) U(\tau_2 - \tau_1) \dots U(\tau_n - \tau_{n-1}) \cdot S\bar{p}\{[\bar{V}(-\tau_1), \dots [\bar{V}(-\tau_n), \bar{\Pi}(-\tau_n)] \dots] A\} \quad (44-9)$$

wobei  $U(t)$  die Einheitsstossfunktion ist,

$$U(t) = 1 \text{ für } t > 0 \quad (44-10)$$

$$U(t) = 0 \text{ für } t < 0$$

Dann folgt für  $a(t) = S\bar{p}\{A P(t)\}$  aus Gl. (44-7):

$$a(t) = K_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n K_n(\tau_1, \dots, \tau_n) H_n(t - \tau_1, \dots, t - \tau_n) \quad (44-12)$$

Dies ist die Entwicklung des Responsefunktionals nach stochastisch orthogonalen Polynomen.

Dank den Orthogonalitätsrelationen der Hermiteschen Orthogonalfunktionale ist nun die Berechnung des Powerspektrums von  $a(t)$  sehr einfach. Wir berechnen zunächst die Korrelationsfunktion von  $a(t)$  und können dann das Spektrum mit dem Wiener-Khintchinesischen Satz erhalten.

Mit Hilfe der Orthogonaldarstellung (44-12) von  $a(t)$ , den Orthogonalitätsrelationen (43-3) und dem Lemma 2 des Anhangs erhält man nach kurzer elementarer Rechnung:

$$\langle a(t) \rangle = K_0 \quad (44-13)$$

$$\langle a(x) a(y) \rangle = k(x - y) \text{ (Definition der Korrelationsfunktion)} \quad (44-14)$$

$$k(\tau) = |K_0|^2 + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n K_n(t_1, \dots, t_n) K_n^*(t_1 + \tau, \dots, t_n + \tau) \quad (44-15)$$

Nach WIENER-KHINTCHINE ist das Powerspektrum  $p(\Omega)$  die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion  $k(\tau)$

$$p(\Omega) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} k(\tau) e^{-i\Omega\tau} d\tau = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(\Omega) \quad (44-16)$$

$$p_n(\Omega) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\Omega\tau} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n K_n(t_1, \dots, t_n) K_n^*(t_1 + \tau, \dots, t_n + \tau) \quad (44-17)$$

Vorteilhaft führt man die  $n$ -dimensionale Fouriertransformierten der Kerne  $K_n$  ein:

$$L_n(\Omega_1, \dots, \Omega_n) = (1/2\pi)^n \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n K(t_1, \dots, t_n) e^{i(\Omega_1 t_1 + \dots + \Omega_n t_n)} \quad (44-18)$$

Damit findet man nach kurzer elementarer Rechnung für das Powerspektrum  $p(\Omega)$

$$p(\Omega) = \sum_n p_n(\Omega) \quad (44-19)$$

$$p_n(\Omega) = (2\pi)^n \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_{n-1} |L_n(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_{n-1}, \Omega - \Omega_1 - \dots - \Omega_{n-1})|^2 \quad (44-20)$$

In genau analoger Weise können aus der Orthogonalstellung (44-12) andere stochastische Invarianten berechnet werden.

## 5. Einige Bemerkungen über die Natur der Reihenentwicklungen dieser Arbeit

Im Gegensatz zu der üblichen Volterra-Entwicklung der Dichtematrix sind die Reihenentwicklungen dieser Arbeit weder Entwicklungen für kleine Zeiten noch Approximationen für kleine Störungen  $V$ .

Wir werden in einer folgenden Arbeit an einem Beispiel explizite zeigen, dass man die höheren Terme der Entwicklung immer dann vernachlässigen darf, wenn  $\sigma T \ll 1$  ist, wobei  $T$  eine durch

$$\frac{1}{T} = \omega + \frac{1}{T_s}$$

definierte Relaxationszeit ist.  $T_s$  ist eine für die stochastische Funktion  $s(t)$  charakteristische Korrelationszeit. *Es ist zu beachten, dass unsere Entwicklung nicht eine Potenzreihenentwicklung nach  $\sigma$  ist*; es werden bereits in den ersten Näherungen alle Ordnungen partiell mitberücksichtigt. Diese Entwicklung ist besonders zur Berechnung von Linienverbreiterungen und level-shifts geeignet, die bekanntlich mit einer Polynomapproximation in  $\sigma$  nicht erhalten werden können.

Der in Kapitel 4 diskutierte Spezialfall liegt deshalb besonders einfach, weil für weissen Noise die Korrelationszeit  $T_s$  und damit auch  $T$  null wird und damit die Entwicklung nach Potenzen von  $T$  abbricht. Bezüglich dem Wienerischen Mass reduzieren sich dann unsere Approximationen auf eine Orthonormalentwicklung nach Hermiteschen Orthogonalfunktionen. Eine solche Entwicklung hat gegenüber einer Volterra-Entwicklung die analogen Vorteile, die eine Entwicklung nach Hermiteschen Polynomen gegenüber einer Potenzreihenentwicklung hat. Eine Entwicklung nach Hermiteschen Funktionalen ist physikalisch sinnvoll, da die «Fourierkoeffizienten» dieser Entwicklung experimentell unabhängig voneinander bestimmt werden können. Solche Verfahren sind in der Elektronik wohlbekannt (man vgl. etwa WIENER<sup>7</sup>), ZADEH<sup>11</sup>) usw), und können auch auf allgemeinere Fälle ausgedehnt werden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die experimentelle Bestimmung von Transferfunktionen mit weissem Noise als Input das ideale Hilfsmittel zur Untersuchung nicht-linearer Systeme ist.

Da die Koeffizienten einer hermiteschen Orthogonalentwicklung experimentell einen wohldefinierten Sinn haben, lässt sich die Konvergenz einer solchen Entwicklung oft physikalisch leicht diskutieren. In vielen physikalischen Systemen wird diese Entwicklung ausgezeichnet konvergent sein.

## Anhang 1

### *Lemma über stochastische Operatordifferentialgleichungen\*)*

In Verallgemeinerung einer Methode von KRYLOV und BOGOLIUBOV<sup>13</sup>) wurde von BOGOLIUBOV und MITROPOLSKII<sup>6</sup>) eine allgemeine Methode zur asymptotischen Entwicklung nichtlinearer Differentialgleichungen ausgearbeitet (man vgl. auch die Referate<sup>14</sup>) und <sup>15</sup>)). Das folgende Lemma basiert auf diesen Arbeiten; jedoch benutzen wir als Mittelwertbildung nicht den Zeitmittelwert, sondern den Ensemblemittelwert einer stochastischen Funktion.

\*) Ein Resumé über neuere Ergebnisse bei der Behandlung stochastischer Differentialgleichungen gab U. GRENANDER in dem «HARALD CRAMER Volume»<sup>29</sup>).



*Lemma 1*

Es sei  $V(t)$  ein zeitabhängiger stochastischer hermitescher Operator mit dem Ensemblemittelwert Null,

$$V(t) = 0 \quad (\text{A-1})$$

$V(t)$  soll einen stationären stochastischen Prozess beschreiben und es sei vorausgesetzt, dass jedes Funktional von  $V(t)$  wiederum einen stationären stochastischen Prozess darstellt. Es sei weiter  $\sigma$  eine reelle Zahl und  $Q(t)$  eine Funktion des Operators  $\sigma V(t)$ . Der Operator  $R(t)$  sei durch folgende Operatoren-Differentialgleichung definiert:

$$\begin{aligned} \dot{R}(t) &= -i \sigma [V(t), R(t)] + Q(t) \\ R(T) &= R_0 \end{aligned} \quad (\text{A-2})$$

Formal gilt dann für die Lösung diese Differentialgleichung:

$$R(t) = \varphi(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \sigma^n F_n(t) \quad (\text{A-3})$$

$$\text{mit} \quad \langle R(t) \rangle = \varphi(t); \quad \langle F_n(t) \rangle = 0 \quad (\text{A-4})$$

Dabei ist der Mittelwert  $\varphi(t)$  die Lösung folgender nicht-stochastischer Integro-Differentialgleichung:

$$\dot{\varphi}(t) = \langle Q(t) \rangle - i \sum_{n=2}^{\infty} \sigma^n \langle [V(t), F_{n-1}(t)] \rangle \quad (\text{A-5})$$

$$\varphi(W) = R_0$$

Die  $F_n$  sind rekursiv gegeben durch

$$\begin{aligned} F_n(t) &= -i \int_T^t \{ [V(\tau), F_{n-1}(\tau)] - \langle [V(\tau), F_{n-1}(\tau)] \rangle \} d\tau + \\ &+ \int_T^t \{ Q_n(\tau) - \langle Q_n(\tau) \rangle \} d\tau \quad \text{für } n > 1 \end{aligned} \quad (\text{A-6})$$

$$F_1(t) = -i \int_T^t [V(\tau), \varphi(\tau)] d\tau + \int_T^t \{ Q_1(\tau) - \langle Q_1(\tau) \rangle \} d\tau \quad (\text{A-7})$$

Dabei sind die  $Q_n$  aus der Potenzreihenentwicklung von  $Q(t)$  nach Potenzen von  $\sigma$  definiert,

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n Q_n$$

Alle Relationen gelten nur formal; Konvergenzfragen müssen von Fall zu Fall abgeklärt werden. Gemäss der Stationaritätsvoraussetzung sind die stochastischen Invarianten von der Wahl des Anfangswertes  $T$  nur über den deterministischen Teil  $R_0$  der Anfangsbedingung abhängig.

*Beweis von Lemma 1*

Zur Lösung der Differentialgleichung (A-2) spalten wir zunächst von  $R(t)$  den Mittelwert  $\varphi(t) = \langle R(t) \rangle$  ab und definieren ein Funktional  $F$  durch folgende Relation

$$R(t) = \varphi(t) + F\{\varphi(t)\} \quad (\text{A-8})$$

$F\{\varphi(t)\}$  ist ein zeitabhängiges stochastisches Operatorenfunktional, das definitionsgemäss den Ensemblemittelwert Null hat,

$$\langle F\{\varphi(t)\} \rangle = 0 \quad (\text{A-9})$$

Setzt man Gl. (A-8) und (A-9) in die Differentialgleichung (A-2) ein, so folgt:

$$\dot{\varphi}(t) + \frac{\partial}{\partial t} F\{\varphi(t)\} = -i\sigma[V(t), \varphi(t)] - i\sigma[V(t), F\{\varphi(t)\}] + Q(t) \quad (\text{A-10})$$

Da  $\varphi(t)$  eine nichtstochastische Grösse ist, folgt durch Mittelwertbildung aus Gl. (A-10) unter Berücksichtigung von Gl. (A-1) und (A-9):

$$\dot{\varphi}(t) = -i\sigma\langle[V(t), F\{\varphi(t)\}]\rangle + \langle Q(t) \rangle \quad (\text{A-11})$$

Durch Subtraktion dieser Gleichung von Gl. (A-10) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F\{\varphi(t)\} - i\sigma[V(t), \varphi(t)] - i\sigma[V(t), F\{\varphi(t)\}] + \\ + i\sigma\langle[V(t), F\{\varphi(t)\}]\rangle + Q(t) - \langle Q(t) \rangle \end{aligned} \quad (\text{A-12})$$

Diese Funktionalgleichung in  $\varphi(t)$  ist eine Identität und kann für eine beliebige, hinreichend reguläre Argumentfunktion  $\Phi(t)$  gelöst werden. Gl. (A-12) mit  $\Phi(t)$  als Argument lautet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F\{\Phi(t)\} = -i\sigma[V(t), \Phi(t)] - i\sigma[V(t), F\{\Phi(t)\}] + \\ + i\sigma\langle[V(t), F\{\Phi(t)\}]\rangle + Q(t) - \langle Q(t) \rangle \end{aligned} \quad (\text{A-12a})$$

Zur Lösung dieser Funktionalgleichung entwickeln wir alle Grössen nach Potenzen von  $\sigma$ ,

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n F_n \quad (\text{A-13})$$

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n Q_n \quad (\text{A-14})$$

Die Gl. (A-12a) ergibt dann durch Koeffizientenvergleich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F_n\{\Phi(t)\} = -i\delta_{n1}[V(t), \Phi(t)] - i[V(t), F_{n-1}\{\Phi(t)\}] + i\langle[V(t), F_{n-1}\{\Phi(t)\}]\rangle + \\ + Q_n(t) - \langle Q_n(t) \rangle \end{aligned} \quad (\text{A-15})$$

Wegen (A-1) ist  $Q_0(t) = \langle Q_0(t) \rangle$ , somit  $F_0 = 0$ . Die Integration von (A-15) ergibt für  $n = 1$  (als Argument schreiben wir nun wieder  $\varphi$ )

$$F_1\{\varphi(t)\} = F_1\{\varphi(T)\} - i \int_T^t [V(\tau), \varphi(\tau)] d\tau + \int_T^t \{Q_1(\tau) - \langle Q_1(\tau) \rangle\} d\tau \quad (\text{A-16})$$

und für  $n > 1$

$$\begin{aligned} F_n\{\varphi(t)\} &= F_n\{\varphi(T)\} - i \int_T^t [V(\tau), F_{n-1}\{\varphi(\tau)\}] d\tau + \\ &+ i \int_T^t \langle [V(\tau), F_{n-1}\{\varphi(\tau)\}] \rangle d\tau + \int_T^t \{Q_n(\tau) - \langle Q_n(\tau) \rangle\} d\tau \end{aligned} \quad (\text{A-17})$$

Es ist wohlbekannt (vgl. <sup>7), 16</sup>), dass die stochastischen Invarianten eines stationären stochastischen Prozesses unabhängig von einer speziellen Wahl von Anfangsbedingungen sind. Wir dürfen daher ohne Einschränkung der Allgemeinheit die Wahl  $V(T) = 0$  und damit  $F_n\{\varphi(T)\} = 0$  treffen. Damit sind alle Aussagen von Lemma 1 bewiesen.

Die Konvergenz dieser Entwicklung muss von Fall zu Fall geprüft werden; Lemma 1 gibt daher nur formal richtige Relationen. Oft wird es sich um Entwicklungen von asymptotischem Charakter handeln.

## Anhang 2

### Lemma 2\*)

Es sei  $F(t_1, t_2, \dots, t_{2n})$  eine beschränkte Operatorfunktion und  $\delta(t)$  sei die Diracsche Deltafunktion. Weiter sei  $t_{j_1}, \dots, t_{j_n}, t_{k_1}, \dots, t_{k_n}$  irgend eine Permutation der Grössen  $t_1, t_2, \dots, t_{2n}$ . Das Integral  $I(t)$

$$I(t) = \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{2n-1}} dt_{2n} \cdot F(t_1, t_2, \dots, t_{2n}) \prod_{s=1}^n \delta(t_{j_s} - t_{k_s})$$

hat dann den Wert

$$I(t) = \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_{-\infty}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \cdot F(\tau_1, \tau_1, \tau_2, \tau_2, \dots, \tau_n, \tau_n)$$

falls  $|j_s - k_s| = 1$  für alle  $s$

und

$I(t) = 0$  für alle anderen Permutationen.

### Beweisskizze:

Man beginne mit den Integrationen bei  $t_{2n}$ . Solange die Paare  $(j_s, k_s)$  die chronologische Reihenfolge  $t_{2n} \leq t_{2n-1} \leq \dots$  aufweisen, sind die betreffenden Integrationen sofort elementar ausführbar. Bei der ersten Abweichung von der chronologischen Reihenfolge ergibt das betreffende Integral Null.

\*) Formulierung und Beweis dieses Lemmas verdanke ich Herrn Dipl. Ing. R. ERNST.

## Anhang 3

*Quantenstatistische Relaxationstheorie*

Der in dieser Arbeit benutzte Formalismus kann zu einer einheitlichen und strengen Begründung der verschiedenen quantenstatistischen Relaxationstheorien dienen (vgl. WANGSNES und BLOCH<sup>17</sup>), ANDERSON<sup>18</sup>), KUBO und TOMITA<sup>3</sup>), AYANT<sup>19</sup>), FANO<sup>20) 21) 22</sup>), KUBO<sup>4</sup>), BLOCH<sup>23) 24</sup>), REDFIELD<sup>25</sup>), JAYNES<sup>26</sup>).

Wir betrachten ein quantenmechanisches System  $A$  (Hamiltonoperator  $H_A$  aus dem Operatorenbereich  $\mathfrak{B}_A$  des Hilbertraums  $\mathfrak{H}_A$ , das durch die Wechselwirkung  $H_{AB}$  an ein makroskopisches System  $B$  (Hamiltonoperator  $H_B$  aus dem Operatorenbereich  $\mathfrak{B}_B$  des Hilbertraums  $\mathfrak{H}_B$ ) gekoppelt sei.

Der Gesamt-Hamiltonoperator ist also

$$H = H_A + H_B + H_{AB} \quad (\text{A-19})$$

$$H_A \in \mathfrak{B}_A, H_B \in \mathfrak{B}_B, H_{AB} \in \mathfrak{B}_A \times \mathfrak{B}_B \quad (\text{A-20})$$

$E(X)$  bezeichne den quantenstatistischen Erwartungswert einer Observablen  $X$ . Da das System  $B$  makroskopisch ist, zeigt der quantenstatistische Erwartungswert einer Observablen  $X_B$  aus dem System  $B$  praktisch keine Streuung, d. h.

$$E \{X_B - E(X_B)\}^2 \approx 0, \text{ falls } X_B \in \mathfrak{B}_B \quad (\text{A-21})$$

somit gilt also

$$E\left(\prod_n X_n\right) \approx \prod_n E(X_n), \text{ falls } X_n \in \mathfrak{B}_B \quad (\text{A-22})$$

Der Wechselwirkungsoperator  $H_{AB}$  kann immer geschrieben werden als

$$H_{AB} = \sum_n V_n W_n \text{ mit } V_n \in \mathfrak{B}_A \text{ und } W_n \in \mathfrak{B}_B \quad (\text{A-23})$$

Definitionsgemäss ist  $\mathfrak{H}_A \cap \mathfrak{H}_B = 0$ , somit ist  $E(X) = E_A\{E_B(X)\}$ , wobei für die Erwartungswertbildung  $E_A$  resp.  $E_B$  die Spurbildung nur über den Hilbertraum  $\mathfrak{H}_A$  resp.  $\mathfrak{H}_B$  zu erstrecken ist.

Die Gleichung der Dichtematrix des Gesamtsystems

$$i \dot{\varrho} = [H_A + H_B + \sum_n V_n W_n, \varrho] \quad (\text{A-24})$$

lautet in der Wechselwirkungsdarstellung des Operators  $H_B$ :

$$i \dot{\tilde{\varrho}} = [H_A + \sum_n V_n \tilde{W}_n, \tilde{\varrho}] \quad (\text{A-25})$$

mit

$$\tilde{\varrho} = e^{iH_B t} \varrho e^{-iH_B t}, \quad \tilde{W}_n = e^{iH_B t} W_n e^{-iH_B t} \quad (\text{A-26})$$

Der Erwartungswert einer Observablen  $X_B \in \mathfrak{B}_B$  des makroskopischen Systems  $B$  muss unabhängig von dem Zustand des «kleinen» Systems  $A$  sein. Dies ist nur möglich, wenn die Dichtematrix  $\varrho$  (approximativ) separabel ist

$$\varrho(t) = \varrho_A(t) \cdot \varrho_B(t), \quad \varrho_A \in \mathfrak{B}_A, \varrho_B \in \mathfrak{B}_B \quad (\text{A-27})$$

Da die Spuren von Dichtematrizen auf eins normiert sind, folgt

$$\varrho_A(t) = S p_B \{ \varrho(t) \} \quad (\text{A-28})$$

Durch Spurbildung über den Hilbertraum  $B$  folgt bei Berücksichtigung von (A-22) (A-27) und (A-28) aus Gl. (A-25):

$$i \dot{\varrho}_A(t) = [H_A + \sum_n s_n(t) V_n, \varrho_A(t)] \quad (\text{A-29})$$

$$\text{mit } s_n(t) = E_B \{ e^{iH_B t} W_n e^{-iH_B t} \} \quad (\text{A-30})$$

Eine Observable  $X_A \in \mathfrak{B}_A$  ergibt somit den Erwartungswert

$$X_A = S p \{ X_A \varrho(t) \} = S p_A \{ X_A \varrho_A(t) \} \quad (\text{A-31})$$

d. h. die Dichtematrix  $\varrho_A(t)$  beschreibt das System  $A$  vollständig. Da über das makroskopische System  $B$  keine exakten Kenntnisse zugänglich sind, sind auch die  $c$ -Zahlfunktionen  $s_n(t)$  nicht bekannt. Darüber, dass die Funktionen  $s_n(t)$  ausgezeichnete Approximationen zu stochastischen Zeitfunktionen sind, kann wohl kein Zweifel bestehen. *Um in unserem Formalismus die Relaxation eines quantenmechanischen Systems mit einem makroskopischen System zu beschreiben, ist nur eine einzige Annahme nötig: die Interpretation der  $s_n(t)$  als stochastische Funktionen.*

Die übrigen Relationen, wie Gl. (A-22), (A-27) sind nicht eigentlich als Voraussetzungen zu werten, sondern eher als Definitionen eines makroskopischen Systems.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit geben mit (A29) sofort eine Verallgemeinerung der «Boltzmann»-Gleichung von WANGSNES und BLOCH und erlauben eine Diskussion der Gültigkeitsgrenzen der Blochschen Relaxationstheorie.



Ich danke den Herren Professoren HS. H. GÜNTARD und R. JOST für die kritische Durchsicht und Diskussion dieser Arbeit. Die Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften und durch die Firma Hoffmann-La Roche u. Cie., AG, Basel, sei auch hier bestens verdankt.

### Literaturverzeichnis

- <sup>1)</sup> R. KARPLUS und J. SCHWINGER, Phys. Rev. 73, 1020 (1948).
- <sup>2)</sup> R. ERNST und H. PRIMAS, *Kernresonanzspektroskopie mit stochastischen Hochfrequenzfeldern*, in Vorbereitung.
- <sup>3)</sup> R. KUBO und K. TOMITA, J. Phys. Soc. Japan 9, 888 (1954).
- <sup>4)</sup> R. KUBO, J. Phys. Soc. Japan 9, 935 (1954); 12, 570 (1957).
- <sup>5)</sup> V. VOLTERRA, *Theory of Functionals*, Dover Edition (New York 1959).
- <sup>6)</sup> N. N. BOGOLIUBOV und YU. A. MITROPOLSKII, *Asymptotic methods in the theory of nonlinear oscillations* (Russisch), (Moscow 1955/1958).
- <sup>7)</sup> N. WIENER, *Nonlinear Problems in Random Theory* (Wiley 1958).
- <sup>8)</sup> R. N. CAMERON und W. T. MARTIN, Annals of Math. 48, 385 (1947).
- <sup>9)</sup> I. M. GELFAND und A. M. JAGLON, Fortschr. Physik 5, 518 (1957).
- <sup>10)</sup> M. KAC, *Probability and Related Topics in Physical Science*, (Interscience, 1959).
- <sup>11)</sup> L. A. ZADEH, 1957, IRE Wescon Convention Record, Part 2, p. 105.
- <sup>12)</sup> H. GRAD, Commun. Pure and Appl. Math. 2, 325 (1949).
- <sup>13)</sup> N. KRYLOV und N. BOGOLIUBOV, *Introduction to Non-Linear Mechanics* (Princeton 1943).
- <sup>14)</sup> S. LEFSCHETZ, Math. Revs. 17, 368 (1956).
- <sup>15)</sup> N. MINORSKY, in *Surveys in Applied Mathematics*, Vol. 2, p. 147 (Wiley 1958).
- <sup>16)</sup> J. L. DOOB, *Stochastic Processes* (Wiley 1953).
- <sup>17)</sup> R. K. WANGSNES und F. BLOCH, Phys. Rev. 89, 728 (1953).
- <sup>18)</sup> P. W. ANDERSON, J. Phys. Soc. Japan 9, 316 (1954).
- <sup>19)</sup> Y. AYANT, J. Physique et Radium 16, 411 (1955).
- <sup>20)</sup> U. FANO, Phys. Rev. 96, 869 (1954).
- <sup>21)</sup> U. FANO, Phys. Rev. 99, 660 (1955).
- <sup>22)</sup> U. FANO, Rev. Mod. Phys. 29, 74 (1957).
- <sup>23)</sup> F. BLOCH, Phys. Rev. 102, 104 (1956).
- <sup>24)</sup> F. BLOCH, Phys. Rev. 105, 1206 (1957).
- <sup>25)</sup> A. G. REDFIELD, IBM Journal 1, 19 (1957).
- <sup>26)</sup> E. T. JAYNES, Phys. Rev. 108, 171 (1957).
- <sup>27)</sup> W. BERNARD, H. B. CALLEN, Rev. Mod. Phys. 31, 1017 (1959).
- <sup>28)</sup> M. LAX, Rev. Mod. Phys. 32, 25 (1960).
- <sup>29)</sup> U. GRENANDER (Editor), *Probability and Statistics, (The Harald Cramer Volume)* (Almqvist & Wiksell, und Wiley, 1959), p. 108 ff.

## Eine Quelle polarisierter Deuteronen und Nachweis der Polarisation durch die $(d, T)$ -Reaktion

von **H. Rudin, H.R. Striebel, E. Baumgartner, L. Brown und P. Huber**

Physikalisches Institut der Universität Basel

(18. XII. 1960)

*Abstract.* The design, construction and test of a source of polarized deuterons is described. Three hyperfine components of an atomic deuterium beam are separated in a strong magnetic quadrupole field. The beam then passes into a weak homogeneous field, where the atoms are ionized by electron bombardment. The gas kinetics of the formation and the polarization of the beam are discussed together with the attendant technical problems of magnetic fields and vacuum. The atomic beam intensity is predicted from theory and compared with the measured value. The ionization of the atomic beam and the resulting deuteron polarization is described. Calculations of the spin populations of the ion beam and the resulting polarization are given. The tensor polarization of the beam has been measured with the  $T(d, n)$   $He_4$  reaction. The beam consists of  $10^{-8}$  A of deuterons characterized by  $P_{33} = -0.245$ . Experiments indicate the usefulness of the device as a source of polarized protons, if the proton content of the residual gas is reduced.

### 1. Einleitung

Zur Untersuchung von Polarisationsphänomenen bei Kernwechselwirkungen werden als Geschosse und Targets polarisierte Partikel benötigt. Bei der Erzeugung von Targets mit einer Polarisation der Kerne von mehreren Prozenten stösst man auf grosse Schwierigkeiten. Demgegenüber gibt es viele Reaktionen und Streuprozesse, aus denen schnelle polarisierte Partikel hervorgehen. Der Polarisationsgrad solcher Teilchen kann 100 % erreichen. Er hängt jedoch stets von der Energie der einfallenden Partikel und vom Winkel zwischen Einfalls- und Emissionsrichtung ab. Die Intensität liegt unterhalb  $10^8$  Teilchen pro Sekunde und Raumwinkel-einheit.

CLAUSNITZER, FLEISCHMANN und SCHOPPER<sup>1)</sup> schlugen als erste eine neue Methode zur Herstellung bis zu 100 % polarisierter Protonen vor, die gegenüber den erwähnten wesentliche Vorzüge zeigt. Ein kollimierter

Strahl thermischer Wasserstoffatome wird in einem inhomogenen Magnetfeld entsprechend der Hyperfeinstruktur des Atoms aufgespaltet. Nach genügend starker Ablenkung können einzelne oder mehrere Hyperfeinkomponenten ausgeblendet werden. Damit erhält man einen Strahl von Atomen, die ungleich auf die verschiedenen magnetischen Niveaus verteilt sind. Dieser Strahl wird durch Elektronenbeschuss ionisiert, die erzeugten Ionen werden abgesaugt und beschleunigt, wobei die Protonenspins nicht umklappen dürfen. Diese Bedingung ist im allgemeinen sowohl bei der Ionisation als auch bei der Beschleunigung mit einfachen Feldern erfüllt<sup>2,3</sup>). Seit dem Erscheinen der Arbeit von CLAUSNITZER *et al.* haben zahlreiche weitere Autoren über ähnliche Projekte berichtet<sup>4-17</sup>). Diese Vorschläge führten ferner zu vielen Untersuchungen verwandter Probleme<sup>18-25</sup>).

Der apparative Aufwand dieser Quellen wird durch folgende Eigenschaften gerechtfertigt: Mit derselben Anordnung lassen sich nebst Protonen auch andere polarisierte leichte Kerne herstellen. Der polarisierte Partikelstrahl ist monochromatisch und fokussiert. Die Teilchen können bei gleichbleibender Polarisation auf jede beliebige Energie beschleunigt werden. Die Strahlintensitäten liegen zwischen  $10^{11}$  und  $10^{13}$  Ionen pro Sekunde. Durch Umpolen und Ausschalten von Magnetfeldern kann die Polarisation sehr leicht um  $180^\circ$  gedreht bzw. zerstört werden.

Bei der vorliegenden Quelle werden die sechs Komponenten der Hyperfeinstruktur der Atome eines Deuteriumstrahles in einem starken inhomogenen Magnetfeld, entsprechend den beiden Einstellmöglichkeiten des Hüllenspins, in zwei Gruppen aufgespaltet. Die drei Komponenten mit den magnetischen Quantenzahlen  $m_J = +1/2$  der Hülle und  $m_I = +1, 0, -1$  des Kernes werden fokussiert und in einem schwachen homogenen Magnetfeld ionisiert, während die drei übrigen im starken Feld divergieren und ausgeblendet werden. Das Fehlen dieser Komponenten bewirkt, dass die Erwartungswerte für die Spineinstellungen der Kerne mit den magnetischen Quantenzahlen  $m_I = +1, 0, -1$  im schwachen Magnetfeld verschieden und damit die Deuteronen polarisiert sind. Ionisierung in einem starken Feld würde dagegen keine Polarisation ergeben.

Für die Wahl der zu polarisierenden Teilchen war ausschlaggebend, dass nach einem Vorschlag von GALONSKY, WILLARD und WELTON<sup>24</sup>) die Messung der Winkelverteilung der Neutronen aus der  $T(d,n)\text{He}^4$ -Reaktion bei 100 keV Deuteronenenergie eine einfache Möglichkeit bietet, die erreichte Polarisation der Deuteronen zu messen. Überdies ist in diesem Fall die Erzeugung eines besonders guten Vakuums im Ionisierungsgehäuse von untergeordneter Bedeutung, da das Restgas am Ort, wo der Atomstrahl ionisiert wird, nur wenige Deuteronen gegenüber einer grossen Zahl von Protonen enthält.

Die Polarisation von Spin-1-Teilchen wird durch den Polarisationsvektor und den Polarisationsensor charakterisiert. Die Winkelverteilung der  $(d, T)$ -Neutronen hängt nur von der Tensorpolarisation der Deuteronen ab, während ihre Vektorpolarisation die Polarisation der Neutronen bestimmt. Aus der gemessenen Asymmetrie der Winkelverteilung der Neutronen wurde die Tensorpolarisation berechnet und mit dem theoretisch erwarteten Polarisationsgrad verglichen.

## 2. Theorie der magnetischen Aufspaltung

Befindet sich ein Atom mit dem Kernspin  $I$  und dem Hüllenspin  $J$  in einem äusseren Magnetfeld  $H$ , so hat der für die Hyperfeinstruktur verantwortliche Teil des Hamiltonoperators  $\mathfrak{H}$  die Form

$$\mathfrak{H} = A(IJ) + \mu_B g_J (JH) - \mu_B g_I' (IH),$$

wobei  $A$  die Kopplungskonstante der Hyperfeinstruktur,  $\mu_B g_J J$  und  $\mu_B g_I' I$  die magnetischen Momente von Hülle und Kern bedeuten.

Wir stellen den Operator  $\mathfrak{H}$  mit Wellenfunktionen dar, die Eigenfunktionen im starken Magnetfeld sind. Die Matrixelemente  $(m_I m_J | \mathfrak{H} | m_I' m_J')$  führen im Falle von Deuterium, also für  $I = 1$  und  $J = 1/2$ , auf den bekannten Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur<sup>26)</sup> nach Figur 1.

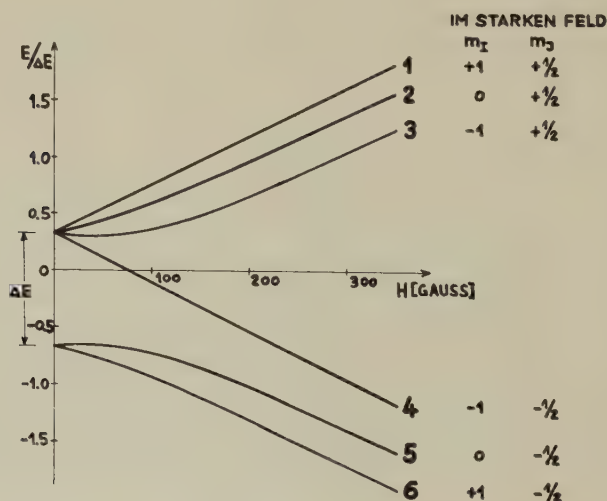


Fig. 1

Hyperfeinstrukturaufspaltung von Deuterium als Funktion der magnetischen Feldstärke  $H$

Im starken Magnetfeld wird jede der sechs Komponenten durch ein Produkt von Wellenfunktionen für Kern und Hülle  $\psi_I(I m_I) \psi_J(J m_J)$  richtig beschrieben. Diese Produkte bilden ein Orthogonalsystem. Durch ihre lineare Superposition lassen sich Wellenfunktionen konstruieren, die den Hamiltonoperator  $\mathfrak{H}$  in einem beliebigen Magnetfeld diagonalisieren. Die Darstellung einer Hyperfeinstrukturkomponente hat somit die Form

$$\psi = \sum_k a_k \psi_I^{(k)}(I m_I) \psi_J^{(k)}(J m_J).$$

Im schwachen Magnetfeld gehört zu jeder Komponente eine gute magnetische Quantenzahl  $m_F = m_I + m_J$ . Dies bedeutet, dass nur Produkte superponiert werden müssen, für die  $m_I + m_J$  fest ist. Die fokussierten Komponenten 1, 2 und 3 (Fig. 1) werden also durch folgende Wellenfunktionen dargestellt:

$$\psi_{(1)}(m_F = 3/2) = \psi_I(1) \psi_J(1/2)$$

$$\psi_{(2)}(m_F = 1/2) = a_{1, 1/2} \psi_I(1) \psi_J(-1/2) + a_{2, 1/2} \psi_I(0) \psi_J(1/2) \quad (1)$$

$$\psi_{(3)}(m_F = -1/2) = a_{1, -1/2} \psi_I(0) \psi_J(-1/2) + a_{2, -1/2} \psi_I(-1) \psi_J(1/2).$$

Zur Vereinfachung sind in den Gleichungen (1) die Drehimpulsquantenzahlen  $I = 1$  und  $J = 1/2$  weggelassen. Die Koeffizienten  $a_{1, m_F}$  und  $a_{2, m_F}$  sind Elemente der unitären Matrix, die  $\langle m_I m_J | \mathfrak{H} | m'_I m'_J \rangle$  diagonalisieren. Stellt man noch die Normierungsbedingung  $|a_{1, m_F}|^2 + |a_{2, m_F}|^2 = 1$ , so ergibt sich für die Komponenten mit der Quantenzahl  $m_F$

$$|a_{1, m_F}|^2 = \left[ 1 + \frac{\left( \frac{1}{2I+1} \right)^2 \left( I + m_F + \frac{1}{2} \right) \left( I - m_F + \frac{1}{2} \right)}{\left( \frac{m_F}{2I+1} + \frac{x}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{4m_F}{2I+1} x + x^2} \right)^2} \right]^{-1},$$

$$|a_{2, m_F}|^2 = 1 - |a_{1, m_F}|^2, \quad (2)$$

$$x = \frac{\mu_B}{\Delta E} (g_J + g'_I) H.$$

Die Amplituden  $a_{1, m_F}$  und  $a_{2, m_F}$  sind mit demselben Phasenfaktor behaftet und gehen mit  $H \rightarrow 0$  in die Clebsch-Gordan-Koeffizienten  $\langle I m_I J m_J | F m_F \rangle$  über. Die Beziehung (2) gilt für beliebigen Kernspin  $I$  und Hüllenspin  $1/2$ , also insbesondere auch für  $H$ -Atome. Im Falle des Deuteriumatoms erwartet man nach der Ionisation im Feld  $H$  die folgenden Besetzungszahlen  $N_{+1}$ ,  $N_0$  und  $N_{-1}$  der Kerne mit  $m_I = +1, 0$  und  $-1$ :



$$N_{+1} = \frac{1}{3} (1 + |a_{1,1/2}|^2)$$

$$N_0 = \frac{1}{3} (|a_{2,1/2}|^2 + |a_{1,-1/2}|^2) \quad (3)$$

$$N_{-1} = \frac{1}{3} |a_{2,-1/2}|^2$$

In Figur 2 sind die berechneten Besetzungszahlen als Funktion des Magnetfeldes  $H$  aufgetragen.

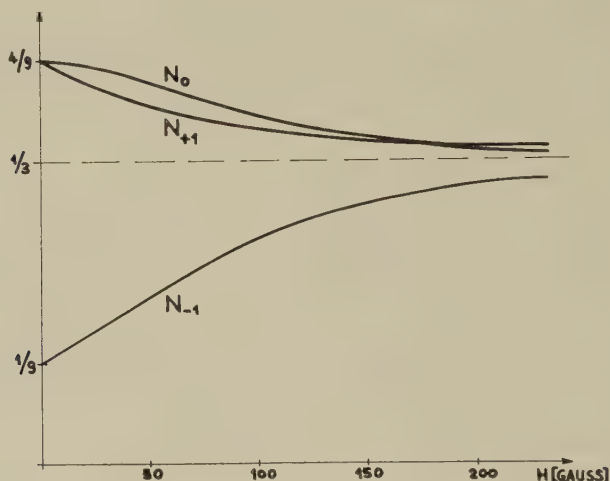


Fig. 2

Besetzungszahlen der Spinzustände des Deuteriums als Funktion der magnetischen Feldstärke  $H$

### 3. Experimentelle Anordnung

#### 3.1. Dissoziation des molekularen Deuteriums

Die Aufspaltung der Moleküle in Atome erfolgt in einer Hochfrequenzgasentladung. Das Deuteriumgas erhält man aus einer unter Atmosphärendruck arbeitenden Elektrolyse einer 5-normalen NaOD-Lauge, die durch Eintragen metallischen Natriums in  $D_2O$  hergestellt wurde. Der abgeschiedene Wasserstoff ist mit  $D_2O$  gesättigt, was nach verschiedenen Autoren<sup>8,27)</sup> den Dissoziationsgrad wesentlich verbessern soll. Im vorliegenden Fall ergaben trockener und feuchter Wasserstoff gleiche Atomstrahlintensitäten. Zur Einstellung des Druckes im Entladungsrohr dient ein Nadelventil. Die Hochfrequenz liefert ein Röhrensender für 20 MHz

mit einer Anodenverlustleistung von 500 Watt. Nachdem die ersten Untersuchungen an einem V-förmigen Entladungsrohr<sup>8)</sup> durchgeführt wurden, erhielt das Rohr die in Figur 3 dargestellte Form<sup>14)</sup>. Da beträchtliche Wärmemengen (ca.  $2 \text{ W/cm}^2$ ) an die Glaswand abgegeben werden, ist eine Luftkühlung notwendig.

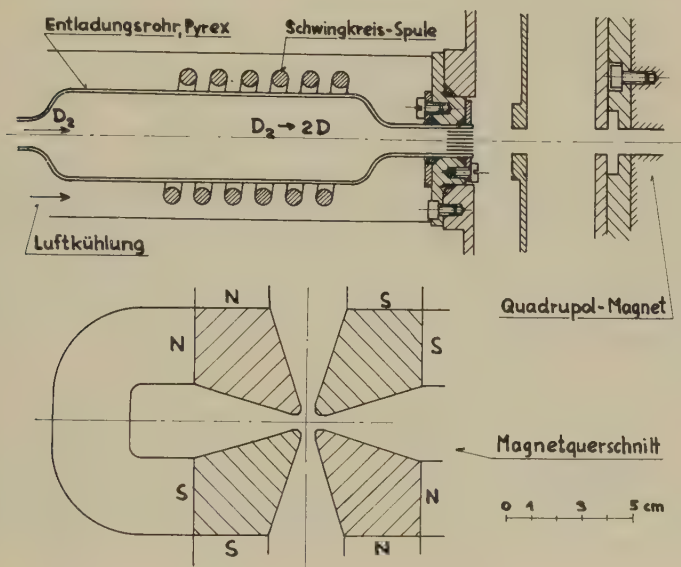


Fig. 3

Gasentladungsrohr, Blendensystem und Magnetquerschnitt

Die Aufspaltung des molekularen Deuteriums wurde bei verschiedenen Betriebszuständen mit einem Kalorimeter nach POOLE<sup>27)</sup> studiert. Als Dissoziationsgrad wird das Verhältnis der Zahl aufgespaltener Moleküle zur ursprünglichen Zahl der Moleküle bezeichnet. Weil die Messungen bei geringem Gaseinlass ins Entladungsrohr trotz sorgfältiger Eichung einen Dissoziationsgrad von über 100% ergaben, wurde nach Störeffekten gesucht. In der Tat bewirkte auch eine Gasentladung in Helium eine Aufheizung des Kalorimeters, die jedoch relativ gering war und sehr wenig von der Durchflussmenge abhing. Deshalb sind die Messungen bei kleinem Gasverbrauch unzuverlässig. Für alle Deuteriumdurchflüsse zwischen 0,4 und 1 Torr-liter/s (1 Torr = 1 mm Hg) und für Entladungsrohrdrucke zwischen 0,5 und 1 Torr betrug der Dissoziationsgrad ca. 50%. Er war unempfindlich auf Änderungen des Querschnittes und der Länge des Rohres.

Von grosser Bedeutung ist jedoch die Sauberkeit des Entladungsrohres. Während weniger Minuten Betrieb eines frisch gereinigten Rohres sinkt die Atomstrahlintensität auf 70 %, in der folgenden halben Stunde auf 60 % und in einigen Tagen auf ca. 50 % der Anfangsintensität. Als Verschmutzung fällt z. B. Pumpöl in Betracht. Die von POOLE vorgeschlagene Imprägnierung der Glaswände mit Metaphosphorsäure ist bei Verwendung einer Hochfrequenzgasentladung ungeeignet, da der Belag so stark aufgeheizt wird, dass er schmilzt und sich als klebrige Masse am tiefsten Punkt ansammelt.

### 3.2. Bildung des Atomstrahles

Die in der Gasentladung erzeugten Atome und die undissoziierten Moleküle diffundieren durch ein Bündel von Glaskapillaren ins Hochvakuum. Bezeichnen  $n_1$  und  $n_2$  die Dichten, sowie  $\bar{v}_1$  und  $\bar{v}_2$  die mittleren Geschwindigkeiten der  $D$ -Atome bzw. der  $D_2$ -Moleküle im Entladungsrohr, so beträgt die in Richtung der Kapillarenachse pro Zeiteinheit in das Raumwinkelement  $d\omega$  austretende Zahl von Teilchen<sup>26)</sup>

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 = \frac{d\omega}{4\pi} F(n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2). \quad (4)$$

$F$  bedeutet die gesamte Austrittsfläche. Diese Gleichung gilt exakt, wenn der Kapillarenradius  $r$  viel kleiner als die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  im Entladungsrohr ist. Mit

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} \quad (5)$$

und unter der Annahme gleicher Stossquerschnitte  $\sigma$  für Atome und Moleküle lautet die Gültigkeitsbedingung

$$\frac{1}{\sqrt{2} (n_1 + n_2) \sigma} \gg r. \quad (6)$$

Um eine maximale Atomstrahlintensität  $I_1 = (1/F) (dQ_1/d\omega)$  zu erreichen, muss  $n_1$ , wie aus Gleichung (4) hervorgeht, möglichst gross sein. Nach einer Faustregel<sup>26)</sup> erhält man die grösste Intensität, wenn der Radius  $r$  der Kapillaren ungefähr gleich der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  im Entladungsrohr ist. In diesem Fall ist aber Ungleichung (6) nicht mehr erfüllt. Deshalb wird im Folgenden  $I_1$  näherungsweise berechnet.

Die Lage eines Kapillarenquerschnittes  $f_l$  werde durch seinen Abstand  $l$  von der Eintrittsfläche  $f_0$ , die Intensität und die Dichten der nicht achsenparallel fliegenden Teilchen bei diesem Querschnitt durch  $I(l)$  bzw.

durch  $n_1(l)$  und  $n_2(l)$  bezeichnet. Die Änderung der Intensität längs der Strecke  $dl$  beträgt dann

$$d I_1 = - I_1(l) \frac{dl}{\lambda(l)} + \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{n_1(l) \bar{v}_1}{\lambda(l)} dl \quad (7)$$

mit

$$\lambda(l) = \frac{1}{[n_1(l) + n_2(l)] \sqrt{2} \sigma} . \quad (8)$$

Der erste Summand  $dI'$  von (7) berücksichtigt die Zerstreuung des einfallenden Strahles durch das Restgas, der zweite  $dI''$  den positiven Beitrag, den dieses an den Atomstrahl liefert. Als Restgas wird hier die Gesamtheit der Atome bezeichnet, die in der Kapillare mindestens einen Stoß erleiden. Die Anzahl der Restgasatome, die aus dem betrachteten Kapillarenelement der Länge  $dl$  pro Zeit-, Flächen- und Raumwinkel-einheit in Richtung der Kapillarenachse austreten, das heisst  $dI''$ , ist gleich der Anzahl Atome, die in der Zeiteinheit in den gleichen Raumwinkel abgelenkt werden. Stöße mit der Glaswand liefern hierzu keinen Beitrag, weil die Richtungsverteilung der Teilchengeschwindigkeiten nach dem Stoß cosinusförmig<sup>28)</sup> bezüglich der Normalen auf die Glasoberfläche ist und damit in der Röhrenachse verschwindend kleine Intensität besitzt. Wenn nach einem Stoß zweier Restgasteilchen die Winkelverteilung der Partner als isotrop angenommen wird, ist  $dI''$  das Produkt aus der Anzahl Atome und der Anzahl Stöße pro Zeiteinheit eines einzelnen Atoms:

$$d I'' = n_1(l) dl \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\bar{v}_1}{\lambda(l)} . \quad (9)$$

Die Annahme der Richtungsisotropie ist eine Vereinfachung, die nicht ganz der Wirklichkeit entspricht, weil der Stoßquerschnitt im allgemeinen für kleine Streuwinkel ansteigt<sup>26)</sup>.

Bei gegebenen Teilchendichten  $n_1(0)$  und  $n_2(0)$  im Entladungsrohr lassen sich die Dichten  $n_1(l)$  und  $n_2(l)$  in folgender Weise abschätzen: Die Zahl  $Q$  aller Teilchen, die pro Zeiteinheit durch die Kapillaren gelangen, ist

$$Q = Q_1 + Q_2 = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{F}{4} [n_1(0) \bar{v}_1 + n_2(0) \bar{v}_2] , \quad (10)$$

wobei  $1/\kappa$  eine Funktion des Verhältnisses von Länge  $L$  zu Radius  $r$  des Röhrchens ist. Der Wert von  $\kappa$ <sup>26)</sup> beträgt für die Kanallänge  $L = 0$   $\kappa = 1$ , für  $L \approx 2r$   $\kappa = 3L/8r + 1$  und für  $L \gg r$   $\kappa = 3L/8r$ . Im Bereich  $0 < L < 20r$  ist  $\kappa = 1 + 0,3 L/r$  eine gute Näherung. Die Zahl der Teilchen  $\Delta Q(l)$ , die pro Zeiteinheit den Querschnitt  $F_l$  in umgekehrter Richtung als die Strahlatome durchsetzen, ist gleich der Differenz der Zahl von Teilchen, die einen Kanal der Länge  $l$ , und der Zahl, die einen Kanal der

Länge  $L$  unter im Übrigen gleichen Bedingungen in der Zeiteinheit durchströmen. Mit (10) erhält man

$$\Delta Q(l) = \Delta Q_1(l) + \Delta Q_2(l) = \left( \frac{1}{\kappa_l} - \frac{1}{\kappa_L} \right) \frac{F}{4} (n_1(0) \bar{v}_1 + n_2(0) \bar{v}_2). \quad (11)$$

Da (10) nur für  $\lambda \gg r$  gilt, kann (11) hier nur eine Näherung sein. Überdies wurde stillschweigend die Annahme gemacht, dass in der Kapillare keine Atome rekombinieren. Setzt man im Restgas isotrope Geschwindigkeitsverteilung voraus, so ist  $\Delta Q(l)$  auch gleich der Zahl von Teilchen, die bei einer Dichte von  $n(l)$  aus einem Kanal verschwindender Länge ( $\kappa = 1$ ) ausströmen. Wegen Gleichung (10) ergibt sich deshalb

$$n_1(l) = \left( \frac{1}{\kappa_l} - \frac{1}{\kappa_L} \right) n_1(0)$$

und

$$n_1(l) + n_2(l) = \left( \frac{1}{\kappa_l} - \frac{1}{\kappa_L} \right) [n_1(0) + n_2(0)]. \quad (12)$$

Aus (7), (8) und (12) erhält man schliesslich

$$\begin{aligned} dI_1 = & -I_1(l) \sqrt{2} \sigma [n_1(0) + n_2(0)] \cdot \left[ \frac{r}{r + 0,3 l} - \frac{r}{r + 0,3 L} \right] dl + \\ & + \frac{\sqrt{2}}{4\pi} \sigma [n_1(0) + n_2(0)] \cdot \left[ \frac{r}{r + 0,3 l} - \frac{r}{r + 0,3 L} \right]^2 n_1(0) \bar{v}_1 dl \end{aligned} \quad (13)$$

mit der Anfangsintensität nach (4)

$$I_1(0) = \frac{dQ_1}{d\omega} \cdot \frac{1}{F} = \frac{1}{4\pi} n_1(0) \cdot \bar{v}_1. \quad (14)$$

Bei der vorliegenden Apparatur verengert sich das Entladungsrohr am vakuumseitigen Ende auf 10 mm Durchmesser. In dieser Austrittsöffnung sind ca. 50 Kapillaren von 10 mm Länge, 1 mm Innendurchmesser und 0,11 mm Wandstärke eingeklemmt, so dass die gesamte Austrittsfläche  $F = 0,6 \text{ cm}^2$  beträgt. Mit diesen Röhrendimensionen wurde Gleichung (13) für einen Dissoziationsgrad von 50 % für  $\sigma = 4,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  <sup>26)</sup> und für verschiedene Entladungsrohrdrucke  $p_0$  numerisch integriert. Die pro Sekunde und Raumwinkeleinheit parallel zur Kapillarenachse austretende Zahl Atome  $(dQ/d\omega)_{\text{eff}} = I(L) \cdot F$  ist in Figur 4 als Funktion von  $p_0$  aufgetragen.  $p_0 = 3 \cdot 10^{-17} \cdot (1/2 n_1(0) + n_2(0))$  Torr mit  $n$  in  $\text{cm}^{-3}$  gemessen.

Die berechnete ausgezogene Kurve nach Gleichung (13) berücksichtigt die Abschwächung des Strahles in den Kapillaren, während sich die gestrichelte Gerade aus Gleichung (4) ergibt. Für Drucke unterhalb



$2 \cdot 10^{-2}$  Torr beträgt der Unterschied zwischen den beiden Intensitäten weniger als 10 %. Für den Druck  $p_0 = 0,6$  Torr, bei dem die mittlere freie Weglänge gleich dem Kapillarenradius ist, ergibt (4) einen siebenmal zu hohen Wert.

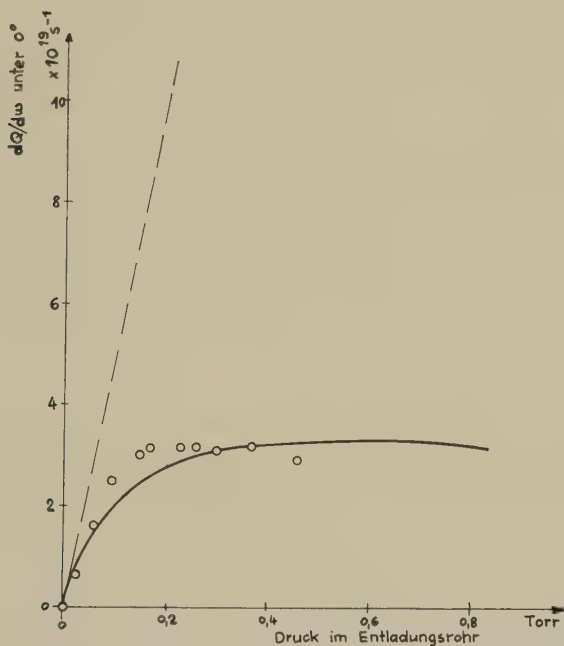


Fig. 4

Atomstrahlintensität als Funktion des Druckes im Entladungsrohr

--- Nullte Näherung der Berechnung

— Erste Näherung der Berechnung

○ relative Messwerte (bei 0,37 Torr angepasst)

Der Verlauf der theoretischen Kurve entspricht den Messwerten der Atomstrahlintensitäten in Funktion des Druckes im Entladungsrohr. Um Experiment und Rechnung qualitativ zu vergleichen, wurden die im Strahlmonitor (siehe Abschnitt 3.7) gemessenen Drucke mit einem geeigneten Faktor multipliziert, so dass bei  $p_0 = 0,37$  Torr der Messpunkt auf die Kurve fällt. Die Theorie gibt die experimentellen relativen Strahlintensitäten durchwegs besser als auf 25 % genau wieder. Insbesondere bestätigen die Messungen, dass Gleichung (4) nur gilt, wenn die freie Weglänge im Entladungsrohr sehr viel grösser als der Kapillarenradius ist. Die berechnete Atomstrahlintensität erreicht Sättigung, wenn  $\lambda \approx 3r$ . Der Druck im Entladungsrohr wurde dementsprechend auf 0,2 Torr fest-

gesetzt. In diesem Fall beträgt der Gasverbrauch der Quelle etwa 0,12 Torr l/s.

Um den Einfluss von  $r$  auf die Atomstrahlintensität  $I$  zu untersuchen, wurde  $(dQ/d\omega)_{\text{eff}}$  für verschiedene Kapillarenradien  $r$  (angegeben in mm) mit den angepassten Werten  $p_0(r) = 0,2 \cdot 0,5/r$  Torr und  $L(r) = 20 \cdot r$  berechnet, so dass die Parameter  $\lambda/r$  und  $\alpha = 3/8 \cdot L/r$  für alle  $r$  dieselben sind. Vermindert man den Kapillarenradius  $r$  bei gleichbleibender Austrittsfläche auf die Hälfte, so ergibt die Rechnung eine 1,8-fache Intensität  $I$ .

Nach Gleichung (13) hängt die Strahlintensität schliesslich noch von der Kapillarenlänge  $L$  ab: Eine Verkürzung der Röhren sollte eine Steigerung von  $I$  ergeben.  $L$  darf jedoch nicht beliebig verkleinert werden, da bei abnehmender Röhrenlänge die Zahl der diffundierenden Teilchen stark anwächst und damit der Druck  $p_L$  in der ersten Kammer steigt. In diesem Fall muss aber Gleichung (13) um einen negativen Term  $dI_1''$  erweitert werden:

$$dI_1'' = - I_1(l) \sqrt{2} \sigma [n_1(L) + n_2(L)] dl,$$

der die Zerstreuung des Strahles erhöht. Dennoch wirkt sich eine Verkleinerung von  $L$  auf die Hälfte günstig aus.

### 3.3. Die Aufspaltung des Atomstrahles

Die Aufspaltung des Atomstrahles geschieht im Feld eines permanenten Quadrupolmagneten\*) von 90 cm Länge, dessen Querschnitt aus Figur 3 ersichtlich ist. Auf die vier Polschuhe aus geschmiedetem Armco-Eisen sind 4 mal 8 Permanentmagnete aus Ticonal aufgesetzt. Bei einem Polabstand von  $2R = 1$  cm und einer Feldstärke an der Polschuhoberfläche von  $B_R = 11$  kGauss beträgt der konstante Feldstärkegradient  $dB/dr = B_R/R = 2,2 \cdot 10^4$  Gauss/cm. Damit ist die Feldstärke mit Ausnahme eines Zylinders um die Achse von  $1 \cdot 10^{-2}$  cm Durchmesser überall wesentlich grösser als  $B_0 = \Delta E/2\mu_B = 117$  Gauss, wobei  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $\Delta E$  die Hyperfeinstrukturaufspaltung beim Feld 0 bedeuten. Weil in einem starken Feld  $B \gg B_0$  Kern- und Elektronenspin entkoppelt sind, wird der Atomstrahl entsprechend den zwei Einstellmöglichkeiten des Hüllenelektrons in zwei Komponenten aufgespaltet. Die Orientierung des Kernspins spielt wegen des kleinen magnetischen Momentes des Kerns keine Rolle. Demnach wirkt auf ein Atom in auf die Vierpolachse ( $z$ -Achse) radialer Richtung ( $r$ -Richtung) die konstante Kraft

$$K = \mp \mu_B \cdot B_R/R,$$

\*) geliefert durch von Roll'sche Eisenwerke, Klus, Schweiz.

je nachdem der Elektronenspin parallel oder antiparallel zur Richtung der magnetischen Feldstärke steht. Vorerst seien Teilchen mit parallelem Spin betrachtet.

Im folgenden wird berechnet, welcher Anteil der ins Quadrupolfeld eintretenden Strahlatome fokussiert wird. Tritt ein Atom der Masse  $m$  im Abstand  $r_0$  von der  $z$ -Achse mit der radialen Geschwindigkeit  $v_r(r_0)$  und mit der auf  $z$ -Achse und  $r_0$ -Richtung senkrechten Geschwindigkeit  $v_t(r_0)$  in das Quadrupolfeld ein, so gelangt man auf folgende Weise zur notwendigen und hinreichenden Bedingung für die Beschränkung der Teilchenbahn auf den durch die Polschuhe definierten Zylinder: Der Drehimpuls eines Atoms bezüglich der  $z$ -Achse ist konstant:

$$m v_t(r_0) r_0 = m v_t(r) r. \quad (15)$$

Damit erhält man für  $v_t(r_0)$  die Bedingung

$$m v_t^2(R)/R = m v_t^2(r_0) (r_0/R)^2/R = K. \quad (16)$$

Eine Ungleichung für  $v_t(r_0)$  und  $v_r(r_0)$  liefert die Tatsache, dass die Bahn eines Atoms nur dann innerhalb des Zylinders liegt, wenn auf seinem Mantel die Radialgeschwindigkeit Null wird oder wenn sie diesen gar nicht erreicht. Mit Gleichung (15) und dem Energiesatz ( $E_0$  = Anfangsenergie) erhält man dann:

$$E_0 - \frac{m}{2} v_z^2 = \frac{m}{2} (v_r^2(r_0) + v_t^2(r_0)) + K (r_0 - R) \leq \frac{m}{2} v_t^2(r_0) \left(\frac{r_0}{R}\right)^2. \quad (17)$$

Für eine gegebene geradlinige Bahn, welche die Ebenen der Austrittsöffnung der Gasentladung und der Eintrittsblende des Magneten in je einem bestimmten Punkt schneidet, sind  $v_t(r_0)$  und  $v_r(r_0)$  nur noch von der Geschwindigkeit in der  $z$ -Richtung abhängig. Bedingungen (16) und (17) legen deshalb eine obere Grenze  $v_{Gr}$  für diejenigen Geschwindigkeiten fest, bei denen das Atom nicht auf die Polschuhe trifft. Wenn  $I(v_z)dv_z$  die Geschwindigkeitsverteilung im Atomstrahl bedeutet, so ist  $\int_0^{v_{Gr}} I(v_z)dv_z$  gleich dem Strahlanteil, der im Quadrupolfeld kollimiert wird. Dieses Integral wurde für alle Paare von Punkten der Ein- und Austrittsebene berechnet und über die einzelnen Beträge graphisch gemittelt. Von den Atomen, die mit zum Feld parallelem Spin die Eintrittsblende passieren, erreichen 15% das Ionisierungsgebiet. Sind wie im vorliegenden Fall alle Blenden zwischen Gasentladung und Magnetfeld koachsiale und flächengleiche Kreisblenden, so ist die Intensität des kollimierten Strahles wenig abhängig vom Abstand  $a$  zwischen Ein- und Austrittsöffnung, sofern  $a$  kleiner als ca. 10 cm bleibt, wie sich aus numerischen Rechnungen ergab.

Die Atome, deren Spin antiparallel zur Richtung der Feldstärke steht, werden unter der Wirkung der Kraft  $K = \mu_B \cdot B_R/R$  defokussiert und treffen auf die Polschuhe. Um diese Teilchen vollständig aus dem Atomstrahl zu entfernen, muss das Quadrupolfeld möglichst lang sein. Für Atome, die sich in einer Ebene durch die  $z$ -Achse bewegen, wird der Abstand  $r$  von der Achse als Funktion des im Magnetfeld zurückgelegten Weges  $s$

$$r = r_0 + v_r(r_0) s/v_z + K s^2/(2 m v_z^2), \quad (18)$$

sofern die Bahn die Achse nicht schneidet, d.h. wenn  $(1/2) m v_r^2(r_0) \leq K r_0$  ist. Durch Auflösung von (18) mit  $r = R$  erhält man:

$$s_R = (1/K) (-m v_z v_r(r_0) + \sqrt{(m v_z v_r(r_0))^2 + 2 m v_z^2 K \cdot (R - r_0)}). \quad (19)$$

An diesem Ort verlässt das betrachtete Atom das Strahlvolumen. Für Bahnen, die die Achse schneiden, lässt sich eine ähnliche Gleichung angeben.

Ein Teilchen, das die Kapillare im Abstand  $q$  von der Achse verlässt und im Abstand  $r_0$  ins Feld eintritt, darf bei gegebener Länge des Magneten eine von  $q$  und  $r_0$  abhängige Grenzgeschwindigkeit nicht überschreiten, wenn es aus dem Strahl entfernt werden soll. Diese Grenzgeschwindigkeit ergibt sich aus Gleichung (19), wenn man  $s_R$  gleich der Magnetlänge setzt und nach  $v_z$  auflöst. In analoger Weise wie der Prozentsatz der das Feld durchlaufenden Atome mit feldparallelem Spin wurde der Anteil der Atome, die mit antiparallelem Spin ins Ionisierungsgebiet gelangen, berechnet. Mit dem Feldstärkegradient von 22 kGauss/cm und dem Polabstand von 1 cm beträgt dieser Prozentsatz bei einer Länge des Magneten von 40 cm 5 % und bei 90 cm 1 %. Diese Zahlen berücksichtigen lediglich Atome ohne Bahndrehimpuls bezüglich der Magnetachse. Es lässt sich aber sofort einsehen, dass sie noch tiefer liegen für die Gesamtheit der Atome.

Bei der Wahl der Magnetlänge ist jedoch noch ein weiterer Gesichtspunkt zu berücksichtigen. Wegen unvollständiger Dissoziation des Wasserstoffs im Entladungsrohr erhält man einen Strahl molekularen Deuteriums. Um den Zusatz molekularen Deuteriums zum Atomstrahl abzuschätzen, wurde bei gleichem Gaseinlass die Intensität des Teilchenstrahles im Strahlauffänger mit ein- und ausgeschalteter Gasentladung gemessen. Das Verhältnis der beiden Intensitäten betrug 7. Somit sind bei 50 % Dissoziation dem Atomstrahl am Ionisierungsort ca. 7 % Moleküle beigemischt. Da die Moleküle kein magnetisches Moment besitzen, sind ihre Bahnen geradlinig. Weil andererseits das Magnetfeld die Atome fokussiert, kann das Intensitätsverhältnis durch Verlängerung des Magneten verklei-

nert werden. Immerhin ist bei der Ionisierung der Prozess  $D_2 \rightarrow D_2^+ + e$  etwa 200 mal wahrscheinlicher als der Prozess  $D_2 \rightarrow D + D^+ + e$ , so dass der Anteil der unpolarisierten Deuteronen, die vom Molekülstrahl herrühren, sehr klein ist, sofern der Ionenstrahl analysiert wird.

### 3.4. Übergang vom Quadrupolfeld in ein homogenes Magnetfeld

Die Feldstärke eines Vierpols hat in der Ebene senkrecht zur Achse alle möglichen Richtungen. Um die feldparallelen Spins unter sich parallel zu stellen, müssen deshalb die Teilchen so in ein homogenes Feld übergeführt werden, dass die Atome im gleichen Hyperfeinzustand bleiben. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn im Gebiet, welches das Teilchen innerhalb der Präzessionsdauer durchläuft, die Feldstärke keine wesentliche Richtungsänderung erfährt, was stets der Fall ist, sofern die Feldstärke nirgends kleiner als einige Gauss wird.

Nach Abschnitt 2 müssen die Atome, damit der abgesaugte Deuteronenstrahl maximale Polarisation besitzt, in einem möglichst schwachen, jedoch von Null verschiedenen homogenen Magnetfeld ionisiert werden. Deshalb wird das Streufeld des Vierpolmagneten mit einem Weicheisenring abgeschirmt. Dieser Ring ist gleichzeitig das Joch eines Elektromagneten, dessen homogenes Feld die Stärke von ca. 60 Gauss hat und senkrecht zur Achse des Atomstrahles steht (Fig. 5). Darüber hinaus ist das Ionisierungsgebiet von einem Weicheisenzylinder umgeben, der als magnetische Abschirmung dient. Auf diesem Zylinder sind einige Windungen angebracht, die in seinem Innern ein zum äussern paralleles Feld von einigen Gauss erzeugen. Diese Massnahme ist notwendig, um die Feldrichtung im Ionisierungsgebiet festzulegen.

### 3.5. Ionisierung des Deuteriumstrahles

Zur Ionisierung der Atome des Deuteriumstrahls wurde eine Elektronenkanone\*) gebaut, deren Aufbau Figur 5 zeigt. Als Kathode dient eine selbsttragende, mit Gleichstrom geheizte Spirale aus 0,3 mm starkem Wolframdraht. Gitter 1 saugt die Elektronen von der Kathode ab, während das elektrische Feld zwischen Gitter 1 und 2 die Deuteronen antiparallel zum Magnetfeld aus dem Ionisierungsgebiet zieht und das Feld zwischen Gitter 2 und 3 die Elektronen schliesslich reflektiert und die Ionen weiter beschleunigt. Die Wolframdrähte der drei Gitter haben den Durchmesser von 0,05 mm und sind im Abstand von 0,7 mm auf einen Träger aus Konstantan aufgeschweisst.

\*) In Zusammenarbeit mit der Abteilung für industrielle Forschung der ETH Zürich.



Die Halter der Wolframspirale und des Elektrodensystems bestehen aus Kupfer. Das Magnetfeld der Kathode wird durch eine Gegenspule auf dem dritten Gitter so ergänzt, dass die Richtung des resultierenden Feldes möglichst wenig von derjenigen des Zylinderfeldes abweicht.

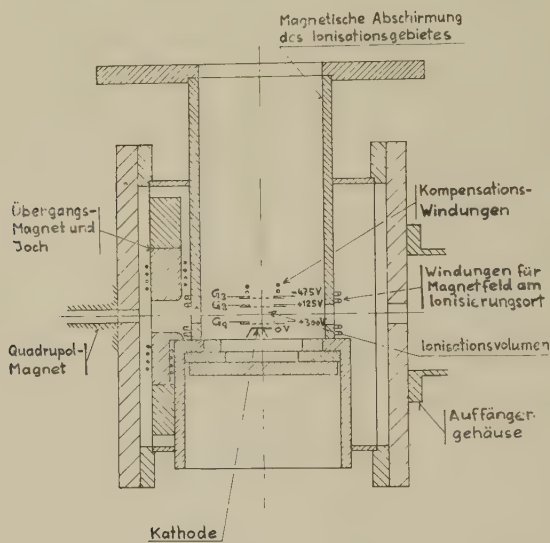


Fig. 5

Übergangsfeld, Ionisierungsgehäuse und Elektronenkanone

Die beschriebene Kanone zeigte während des Betriebes verschiedene Nachteile. Die Kathode deformiert sich derart, dass wegen der damit verbundenen Vergrößerung des Gitter-Kathodenabstandes der Elektronenstrom auf etwa die Hälfte des Anfangswertes sinkt. Deshalb soll die Wolfram durch eine stabilere Oxydkathode ersetzt werden, die als weiteren Vorteil bei tieferer Temperatur eine grössere spezifische Elektronenemission besitzt. Da das Gitter 1 eine Leistung von etwa 20 Watt aufnimmt, erhitzen sich die Wolframdrähte sehr stark und hängen bis zu 2 mm durch. Um Kurzschlüsse zwischen Gitter und Kathode zu vermeiden, muss der Abstand zwischen diesen beiden Elektroden mindestens 3 mm betragen. Wären die Drähte angefedert, so könnte man den Abstand kleiner wählen und damit eine Steigerung des Elektronenstromes erreichen, weil nach dem Diodengesetz der Strom mit dem Quadrat des reziproken Abstandes ansteigt.

Über die günstigsten Betriebsdaten einer gegebenen Kanone erhält man auf folgende Weise Aufschluss: Der Ionisationsquerschnitt  $\sigma$  ist von der Energie der Elektronen  $e \cdot U_1$  abhängig. Nach den Messungen von FITE

und BRACKMANN<sup>29)</sup> ist für atomaren Wasserstoff  $\sigma = 1,4 \cdot 10^{-15} \cdot (1/U_1) \cdot \ln(U_1/0,32) \text{ cm}^2$  für  $U_1 > 100 \text{ V}$  eine gute Näherung. Sofern die Kanone im Raumladungsgebiet betrieben wird, ist der Elektronenstrom  $I$  folgende Funktion der Absaugspannung  $U_1$ :  $I = \text{const} \cdot U_1^{3/2}$ . Da die Ionenausbeute  $\eta$  proportional dem Produkt aus Elektronenstrom und Ionisationsquerschnitt ist,  $\eta \sim I \cdot \sigma \sim \sqrt{U_1} \cdot \ln(U_1/0,32)$ , nimmt  $\eta$  mit steigender Absaugspannung  $U_1$  monoton zu, bis  $U_1$  die Einsatzspannung  $U_s$  zum Betrieb der Kanone im Sättigungsgebiet erreicht. Demnach ist  $U_s$  die günstigste Gitter-Kathodenspannung. In Figur 5 sind die Potentiale der einzelnen Elektroden bezüglich des Potentials des Gehäuses angeschrieben.

Die Stromstärke  $I$  der in das Ionisierungsgebiet gelangenden Elektronen beträgt 50 mA. Bei der Elektronenenergie von 300 eV und bei einer Stromdichte von  $j = I/\pi r^2 = 25 \text{ mA/cm}^2$  ist die mittlere Ionisationswahrscheinlichkeit  $w_I$  eines Strahlatoms der Geschwindigkeit  $\bar{v}$ :  $w_I = (j/e) \sigma(2r/v) = 2 \cdot 10^{-5}$ . Verbesserungen der Kanone sollten einen bedeutend grösseren Wert von  $w_I$  ermöglichen.

### 3.6. Vakuumsystem

Für jedes Atomstrahllexperiment ist die Dimensionierung des Vakuumsystems wichtig. Die Anordnung der einzelnen Kammern und die Saugleistungen der einzelnen Diffusionspumpen zeigt Figur 6. Alle Diffusionspumpen\*) arbeiten mit Siliconöl Dow Corning 704 und sind mit einem Wasserbaffle ausgerüstet. Ausser der OT 1800 und der ersten DIFF 500

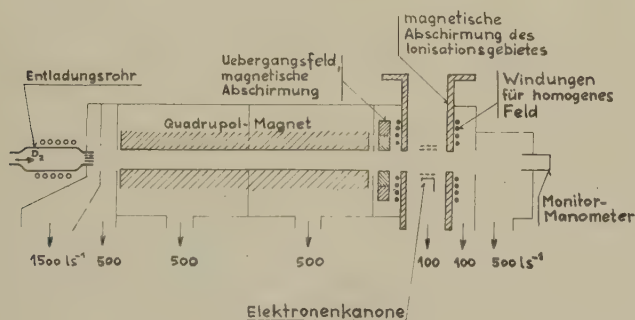


Fig. 6  
Vakuumsystem

- \*) 1  $\times$  Leybold OT 1800 (E. LEYBOLD's Nachfolger, Köln);  
 4  $\times$  Balzers DIFF 500 (Gerätebauanstalt, BALZERS, Fürstentum Liechtenstein.);  
 2  $\times$  Balzers DIFF 120.

sind die Pumpen überdies mit Ausfrierfallen für flüssige Luft versehen. Um eine Vorvakuumbeständigkeit von 0,1 Torr zu erreichen, musste die Heizleistung der 100- und 500-Liter-Pumpen um 1/3 des Sollwertes heraufgesetzt werden. Das Vorvakuum der OT 1800 und der ersten drei DIFF 500 erzeugt die Kombination einer Roots- und einer einstufigen Drehschieberpumpe\*). Die übrigen drei Diffusionspumpen arbeiten gegen ein separates Vorvakuum\*\*). Diese Massnahme ist nützlich, weil sonst messbare Mengen Deuterium aus dem gemeinsamen Vorvakuum in das Ionisierungsgebiet diffundieren. Während der Dauer des Betriebes von einigen hundert Stunden konnte keine merkliche Reduktion der Saugleistung wegen der Einwirkung des atomaren Wasserstoffes auf das Silikonöl festgestellt werden.

Auf seinem Weg durch die Apparatur wird der Atomstrahl durch Streuung an Restgasmolekülen von der Anfangsintensität  $I_A$  auf die Endintensität  $I_E = I_A \cdot \exp(-20,6 \cdot \sum_v p_v l_v)$  abgeschwächt, wobei  $p_v$  und  $l_v$  die Restgasdrucke in Torr bzw. die Längen der Kammern in cm bezeichnen. Um  $\sum_v p_v l_v$  möglichst klein zu halten, wird das System differentiell gepumpt. Aus der Tabelle 1, welche die bei einem  $D_2$ -Einlass von 0,2 Torr-liter/s gemessenen Werte von  $p_v$  und  $l_v$  enthält, geht hervor, dass der Strahl, vornehmlich in den beiden ersten Kammern, und auch dort nur wenig abgeschwächt wird. Der gesamte prozentuale Intensitätsverlust beträgt ca. 5%.

Tabelle 1

1. Kammer	2. Kammer	Magnettank 1	Magnettank 2
$p = 6 \cdot 10^{-4}$ $l = 2,5$	$1 \cdot 10^{-4}$ 5	$4 \cdot 10^{-6}$ 46	$2 \cdot 10^{-8}$ Torr 46 cm

Die Erhöhung des Restgasdruckes in je einer Kammer auf das Doppelte schwächte den Strahl zusätzlich nur um wenige % ab. Deuteriummoleküle, die in das Ionisierungsgebiet gelangen, liefern einen Beitrag unpolarisierter Deuteronen zum Ionenstrahl. Bei einem Dissoziationsgrad von 50% ist dafür, wie sich leicht abschätzen lässt, fast ausschliesslich der Molekülstrahl aus dem Entladungsrohr verantwortlich. Weil das Restgas im Vakuumsystem den Atomstrahl nur unmerklich schwächt und auf den Untergrund der unpolarisierten Deuteronen einen zu vernachlässigenden

\*) Leybold S 12 und Heraeus R 150 (HERAEUS, Hanau, Deutschland) mit einer Sauggeschwindigkeit von 20 l/s.

\*\*) Leybold D 2.

Einfluss hat, dürfen die vier ersten Pumpen etwas kleiner dimensioniert sein, ohne die Stromstärke und den Polarisationsgrad des Deuteronenstrahles wesentlich herabzusetzen.

Das Vakuum im Ionisierungsgehäuse ist wesentlich schlechter als erwünscht ( $10^{-5}$  Torr). Dies hat seine Ursache darin, dass diese Kammer und das Beschleunigungsrohr gemeinsam durch eine Pumpe von nur 100 l/s Sauggeschwindigkeit evakuiert werden. Daneben haben sich in zweifacher Weise die Öldämpfe des Restgases als störend erwiesen. Weil die Ölmoleküle einen grossen Ionisationsquerschnitt besitzen, verschmutzt das Target innert weniger Stunden. Andererseits liefert dieses Restgas einen merklichen Beitrag unpolarisierter Deuteronen (siehe Abschnitt 4.3). Es liegt die Vermutung nahe, dass das Öl wesentlich zu diesem Untergrund beiträgt. Somit wäre es nützlich, das Ionisierungsgehäuse und das Beschleunigungsrohr mit separaten leistungsfähigen Pumpen zu versehen, deren Treibmittel keinen Wasserstoff enthält.

### 3.7. Intensität des polarisierten Deuteronenstrahles

Aus den Berechnungen der vorangehenden Abschnitte lässt sich die Stromstärke des polarisierten Deuteriumstrahles berechnen. Nach Figur 4 verlassen ca.  $3 \cdot 10^{19}$  Atome pro Sekunde und Raumwinkleinheit das Gasentladungsrohr. Durch die Eintrittsblende des Magneten ( $r = 0,5$  cm) im Abstand  $a = 8$  cm gelangen  $3 \cdot 10^{17}$  Atome. Davon sind 50 % divergent, während von der andern Hälfte nach Abschnitt 3.3 nur 15 % das Ionisierungsgebiet erreichen. Somit sollten ca.  $2,5 \cdot 10^{16}$  Atome pro Sekunde in den Strahlauffänger gelangen.

Die Intensität des Atomstrahles wird mit Hilfe eines Ionisationsmanometers gemessen (Fig. 6). Der nicht ionisierte Anteil des Atomstrahles gelangt vollständig in die Manometerröhre\*). Um die Empfindlichkeit des Strahlmonitors zu bestimmen, wurde die mittlere Teilchendichte im Manometersystem als Funktion der pro Sekunde einfallenden Strahlatome berechnet. Berücksichtigt man ferner das Verhältnis der Elektronenstossquerschnitte für Luft und für atomaren Wasserstoff, so erhält man den Zusammenhang zwischen Atomstrahlintensität und abgelesenem Druck. Eine mögliche Rekombination der Atome verfälscht die Messung nicht, da der Ionisationsquerschnitt für Moleküle etwa zweimal so gross wie derjenige für Atome ist. Der Manometerausschlag wird als Druckanstieg beim Einschalten der Gasentladung beobachtet. Er beträgt ca.  $4 \cdot 10^{-7}$  Torr Luftäquivalent. Diese Messungen werden bezüglich des Restgases korrigiert, obwohl infolge der hohen Sauggeschwindigkeit (500 l/s) der Pumpe des Auffängergehäuses der durch den Atomstrahl

\*) Manometerröhre JIM Typ M von Heraeus, Hanau.

verursachte Druckanstieg in dieser Kammer klein gegen denjenigen im Manometer ist.

Experimentell beträgt die Zahl der pro Sekunde in den Strahlmonitor gelangenden Atome ca.  $1 \cdot 10^{16}$ . Die Diskrepanz zwischen Voraussage und Experiment ist in Anbetracht der vielen Annahmen, die den Berechnungen zugrunde liegen, nicht unerwartet. Figur 4 deutet an, dass die theoretischen Werte von  $(dQ/d\omega)_{\text{eff}}$  zu hoch liegen, indem die gemessenen Werte schon vom halben Druck  $p_0$  an konstant bleiben. Andererseits ist es denkbar, dass die Messung des Dissoziationsgrades etwas zu hohe Werte ergab oder die Ablesungen am Strahlmonitor ungenau sind.

Mit der experimentell bestimmten Atomstrahlintensität von  $1 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$  und mit der Ionisationswahrscheinlichkeit  $w_I$  von  $2 \cdot 10^{-5}$  erhält man  $2 \cdot 10^{11}$  Deuteronen pro Sekunde, was einer Stromstärke von  $3 \cdot 10^{-8} \text{ A}$  entspricht. Da das Restgas einen erheblich grösseren Ionenstrom liefert, ist es nicht möglich, den Deuteriumstrom direkt festzustellen. Mit der gemessenen Neutronenausbeute der  $T(d,n)$ -Reaktion und der Ansprechwahrscheinlichkeit der Neutronenzähler wurde der Strom zu ca.  $10^{-8} \text{ A}$  abgeschätzt, was grössenordnungsmässig mit dem berechneten Wert übereinstimmt (siehe Abschnitt 4.2).

#### 4. Nachweis der Deuteronenpolarisation mit Hilfe der $T(d,n)\text{He}^4$ -Reaktion

##### 4.1. Polarisation der Deuteronen und Winkelverteilung der $(d,T)$ -Neutronen

Die  $T(d,n)\text{He}^4$ -Reaktion besitzt bei 107 keV Deuteronenenergie eine  $3/2^+$ -Resonanz<sup>30)</sup>. Weil nur Deuteronen mit dem Bahndrehimpuls  $l = 0$  zur Reaktion führen, ist die Winkelverteilung der Neutronen im Schwerpunktsystem isotrop, vorausgesetzt, dass die einfallenden Deuteronen unpolarisiert sind.

Ein Strahl von Teilchen mit Spin  $I$  wird durch eine Dichtematrix  $\varrho$ , bestehend aus  $(2I + 1)$  Zeilen und Kolonnen eindeutig beschrieben. Da definitionsgemäss  $\varrho$  hermitisch und die Spur von  $\varrho = 1$  ist, enthält die Dichtematrix  $(2I + 1)^2 - 1$  unabhängige reelle Grössen. Zur vollständigen Charakterisierung von Spin-1-Teilchen sind somit acht Parameter nötig. Sie können durch den Polarisationsvektor  $\mathbf{P}$  und den Polarisationsensor  $P_{ij}$  gebildet werden, welche folgendermassen durch die Spinmatrizen  $s_i^*$ ) definiert sind<sup>31)</sup>:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\hbar} \cdot \langle \mathbf{s} \rangle$$

$$P_{ij} = \frac{3}{2\hbar^2} (\langle s_i s_j \rangle + \langle s_j s_i \rangle) - 2 \delta_{ij}.$$

\*) Normierung der s-Matrizen nach SCHIFF, Quantum Mechanics (1949) p. 144.



$i$  und  $j$  nehmen die Werte 1, 2 und 3 an, entsprechend den drei Achsen  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  eines Cartesischen Koordinatensystems. Der Tensor  $P_{ij}$  ist symmetrisch, hat reelle Komponenten, und seine Spur ist Null, d.h. er enthält fünf unabhängige Grössen und beschreibt zusammen mit den drei Komponenten des Vektors  $\mathbf{P}$  die Polarisation des Strahles eindeutig. Mit Hilfe der Wellenfunktionen (1) und den Besetzungszahlen (3) erhält man im vorliegenden Fall für  $\mathbf{P}$  und  $P_{ij}$  die Werte

$$\begin{aligned} P_1 = P_2 = 0, \quad P_3 = N_{+1} - N_{-1}, \\ P_{12} = P_{13} = P_{23} = 0, \quad P_{11} = P_{22} = \frac{1}{2} (3 N_0 - 1), \\ P_{33} = 3 (N_{+1} + N_{-1}) - 2, \end{aligned} \quad (20)$$

wobei die Koordinate  $x_3$  parallel zum Magnetfeld  $H$  liegt. In Figur 7 sind  $P_3$ ,  $P_{11}$ ,  $P_{22}$  und  $P_{33}$  als Funktionen des Magnetfeldes dargestellt. Im Grenzfall  $H \rightarrow 0$  wird die Polarisation maximal, nämlich  $P_3 = 1/3$ ,  $P_{11} = P_{22} = 1/6$  und  $P_{33} = -1/3$ .

Unter der Voraussetzung einer reinen s-Wellenresonanz, ist die Winkelverteilung der  $(d, T)$ -Neutronen im Schwerpunktsystem als Funktion der Deuteronenpolarisation im allgemeinen gegeben durch<sup>32)</sup>:

$$\begin{aligned} \sigma(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{6} \lambda^2 |R|^2 \left\{ 1 - \frac{1}{2} P_{33} L_{20}(\cos \vartheta) - \frac{1}{3} (P_{13} \cos \varphi + \right. \\ \left. + P_{23} \sin \varphi) L_{21}(\cos \vartheta) - \right. \\ \left. - \frac{1}{12} [(P_{11} - P_{22}) \cos 2\varphi + 2 P_{12} \sin 2\varphi] L_{22}(\cos \vartheta) \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

$\vartheta$  bezeichnet den Winkel zwischen Flugrichtung der Neutronen und  $x_3$ -Achse,  $\varphi$  den Winkel zwischen  $x_1$  und der durch  $x_3$  und die Flugrichtung der Neutronen aufgespannten Ebene. Ferner bedeuten  $\lambda$  die Wellenlänge der Deuteronen,  $R$  das Element der Reaktionsmatrix und  $L_{2k}$  die zugeordneten Legendrepolynome erster Art. Aus (21) geht hervor, dass die Winkelverteilung von der Vektorpolarisation nicht beeinflusst wird.

Die Beziehung (21) kann geometrisch gedeutet werden: Die sechs Zahlen  $P_{ij}$  definieren die hyperbolischen Flächen  $\sum_{ij} P_{ij} x_i x_j = \pm 1$ . Mit  $x_1 = r \sin \vartheta \cos \varphi$ ,  $x_2 = r \sin \vartheta \sin \varphi$  und  $x_3 = r \cos \vartheta$  ordnen die beiden Flächen jeder durch  $\vartheta$  und  $\varphi$  gekennzeichneten Richtung einen Radiusvektor vom Betrage  $r$  zu. Die Abweichung von der isotropen Winkelverteilung als Folge der Tensorpolarisation ist dann proportional  $[1/r(\vartheta, \varphi)]^2$ . Die Beziehung (21) ist identisch mit

$$\sigma(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{6} \lambda^2 |R|^2 \left\{ 1 \mp \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r(\vartheta, \varphi)} \right]^2 \right\}.$$



Die Winkelverteilung ist durch die räumliche Orientierung der Hyperboloide festgelegt. Lenkt man z. B. den Deuteronenstrahl elektrostatisch ab, so bleiben die Hyperboloide raumfest, d.h. die Winkelverteilung bleibt dieselbe wie bei unabgelenktem Strahl.

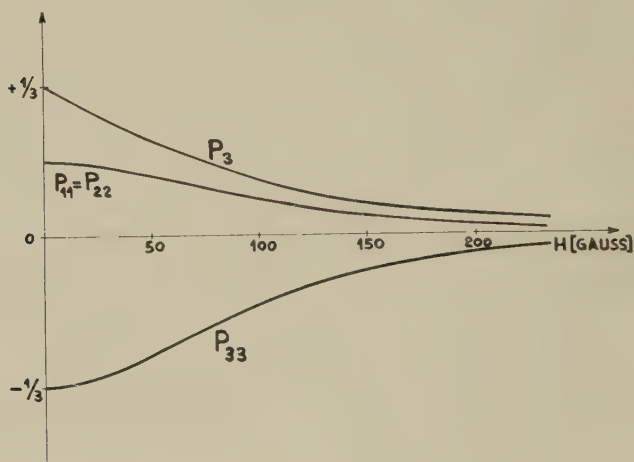


Fig. 7

Berechnete Komponenten der Deuteronenpolarisation als Funktion der magnetischen Feldstärke  $H$

Durch Einsetzen der berechneten Tensorkomponenten (20) in (21) ergibt sich die von  $\varphi$  unabhängige Winkelverteilung

$$\sigma(\vartheta) = \frac{1}{6} k^2 |R|^2 \left\{ 1 - \frac{1}{4} P_{33} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \right\}. \quad (22)$$

Die durch den Polarisationsensor definierten Flächen sind hier Rotationshyperboloide, deren Achse parallel zum Magnetfeld  $H$  liegt. Die Beziehung (22) ergibt sich auch aus einer weniger allgemeinen, dafür einfacheren Theorie<sup>24</sup>).

#### 4.2. Apparatur

Die Deuteronen werden vom Ionisationsort antiparallel zum Magnetfeld  $H$  auf 100 keV beschleunigt und auf ein dickes Titan-Tritiumtarget\*), das sich auf Hochspannung befindet, fokussiert. Figur 8 zeigt die Anordnung von Beschleunigungsrohr und Fokussierungslinse sowie die Wirkungsweise der Ionenoptik. Der Strahldurchmesser auf dem Target be-

\*) Titan-Tritiumtarget, Harwell Nr. Ti-T<sub>2</sub> 215.

trägt 1,5 cm. Der Ionenstrahl stammt aus einem Gebiet von ca.  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ . Unter der Annahme, dass die Ansprechwahrscheinlichkeit der Neutronenzähler 1% und die Neutronenausbeute  $6,6 \cdot 10^{-7}$  Neutronen pro Deuteron und Raumwinkeleinheit betragen, ergibt sich aus den gemessenen Stosszahlen eine Strahlintensität von  $10^{-8} \text{ A}$ . Zum Nachweis der Neutronen dienen Scintillationszähler\*) auf Erdpotential (Fig. 8). Der Diskriminierungspegel entspricht einer Protonenrückstossenergie von 4 MeV.

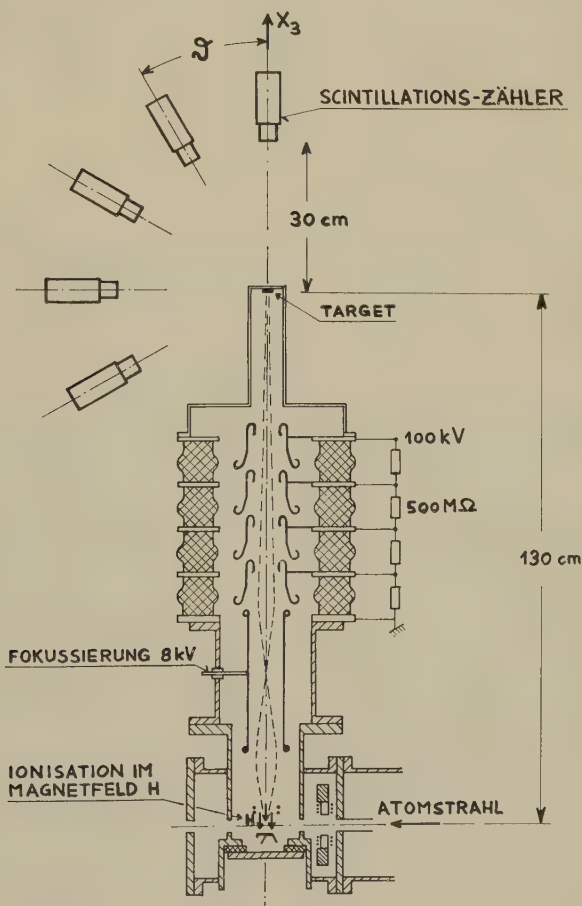


Fig. 8

Messanordnung für den Nachweis der Deuteronenpolarisation durch die  $(d, T)$ -Reaktion

\*) Multiplier RCA 6342-A mit Plastic-Scintill. NE 102,  $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ .

### 4.3. Messung

Zur Bestimmung von  $P_{33}$  genügt es, das Verhältnis der differentiellen Wirkungsquerschnitte  $A(\vartheta) = \sigma(0^\circ)/\sigma(\vartheta)$  zu messen. Nach (22) wird

$$A(\vartheta) = \frac{1 - P_{33}/2}{1 - (3 \cos^2 \vartheta - 1) P_{33}/4}.$$

Es wird gleichzeitig mit vier Zählern unter verschiedenen Emissionswinkeln  $\vartheta$  gemessen. Die Ansprechwahrscheinlichkeiten der Zähler verhalten sich wie die Stosszahlen  $N(\vartheta)$ , erzeugt durch die isotrope Neutronenverteilung bei unpolarisiert einfallenden Deuteronen. Bezeichnet  $n(\vartheta)$  die Neutronenstosszahl mit polarisiertem  $d$ -Strahl, so gilt:

$$A(\vartheta) = \frac{n(0^\circ)}{n(\vartheta)} \cdot \frac{N(\vartheta)}{N(0^\circ)}.$$

Der unpolarisierte Deuteronenstrahl wird durch Einlassen von  $D_2$ -Gas (Druck ca.  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr) in das Ionisationsgefäß hergestellt. Infolge des grossen  $Q$ -Wertes der Reaktion kann die Verschiedenheit der Winkelverteilungen im Laborsystem für 50 keV- und 100 keV-Deuteronen vernachlässigt werden.

Um den Einfluss von Schwankungen der Zähleransprechwahrscheinlichkeiten und der des Untergrundes zu vermindern, werden in Intervallen von je zwei Minuten die Neutronenverteilung mit unpolarisiertem Strahl, der zugehörige Untergrund, die Neutronenverteilung mit polarisiertem Strahl und der zugehörige Untergrund gemessen. Die Untergrundmessung zum unpolarisierten  $d$ -Strahl erfolgt ohne Gaseinlass. Hochspannung und Elektronenkanone bleiben eingeschaltet. Bei der Messung des Untergrundes zum polarisierten Strahl muss berücksichtigt werden, dass mit dem Atomstrahl auch undissoziiertes  $D_2$ -Gas vom Entladungsrohr her in den Ionisationsraum gelangt. Deshalb wird die  $D_2$ -Zufuhr zum Entladungsrohr aufrecht erhalten, ohne das Gas zu dissoziieren.

Der von der Ionisation des Restgases herrührende Strom auf dem Target beträgt  $10^{-5}$  A. Dies hat zur Folge, dass das Target nach ca. zwei Betriebsstunden gereinigt werden muss. Im Mittel wurden folgende Stosszahlen gemessen:

mit unpolarisiertem $d$ -Strahl	2500/min
zugehöriger Untergrund	180/min
mit polarisiertem $d$ -Strahl	530/min
zugehöriger Untergrund	200/min
mit Hochspannung, aber ohne Ionisation	50/min

Die relativ hohe Impulszahl von 180/min im Falle der Ionisation des Restgases stammt zum grössten Teil von 14 MeV-Neutronen. Da das Restgas im wesentlichen aus Öldampf besteht, ist der hohe Neutronenuntergrund vermutlich auf den Deuteriumgehalt des Pumpenöles zurückzuführen.

In Figur 9 sind die gemessenen Werte der Anisotropie  $A$  als Funktion des  $n$ -Emissionswinkels  $\vartheta$  aufgetragen und mit der theoretisch grösstmöglichen Asymmetrie für  $P_{33} = -1/3$  (gestrichelte Kurve) verglichen.

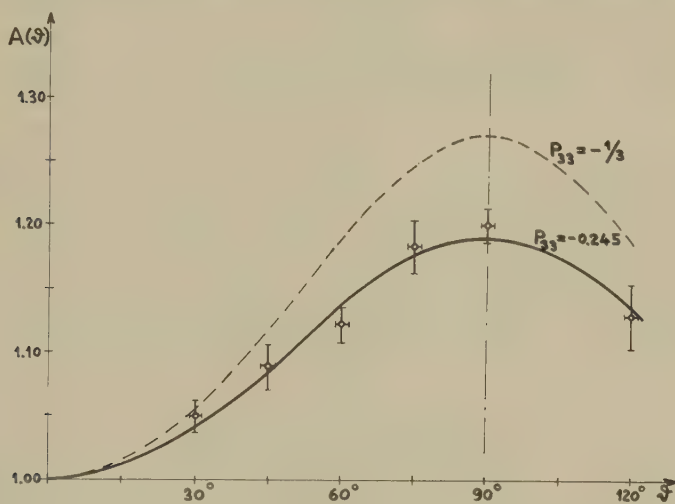


Fig. 9

Neutronenverteilung als Funktion des Emissionswinkels  $\vartheta$ .  $\circ$  Messpunkte

--- Theoretisch erwartete Winkelverteilung der Neutronen

— Mit  $P_{33} = -0,245$  berechnete Winkelverteilung der Neutronen

Eine weitere Messreihe bestätigt innerhalb des statistischen Fehlers, dass die Asymmetrie unabhängig vom Azimutwinkel  $\varphi$  ist. Figur 10 zeigt  $A$  als Funktion von  $\varphi$  für den Emissionswinkel  $\vartheta = 90^\circ$ .

Über die Tensorpolarisation können auf Grund der Messungen folgende Aussagen gemacht werden: Aus jedem der Messpunkte in Figur 9 lässt sich ein  $P_{33}$  berechnen. Ihr gewogenes Mittel  $\bar{P}_{33}$  beträgt  $-0,245 \pm 0,011$  und entspricht der ausgezogenen Kurve. Durch Vergleich der Messfehler in Fig. 10 mit dem Term  $(1/12) [(P_{11} - P_{22}) \cos 2\varphi + 2 P_{12} \sin 2\varphi] L_{22}(\cos \vartheta)$  im allgemeinen Ausdruck (21) der Winkelverteilung können obere Schranken für die Tensorkomponente  $|P_{12}|$  sowie für  $|P_{11} - P_{22}|$  angegeben werden:

$$|P_{12}| < 0,032, \quad |P_{11} - P_{22}| < 0,064$$

$$\text{und wegen Spur } P_{ij} = 0: \quad P_{11} + P_{22} = 0,245 \pm 0,011.$$

Diese Schranken sind ein Mass für die mögliche Abweichung der Tensorpolarisation von der Rotationssymmetrie um die  $x_3$ -Achse.

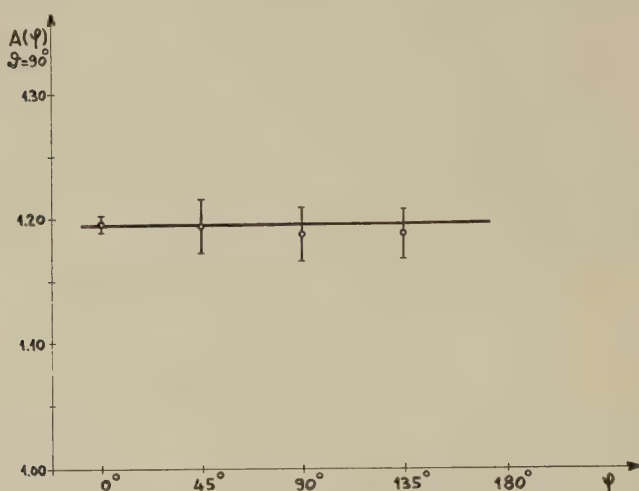


Fig. 10

Neutronenverteilung als Funktion des Azimutwinkels  $\varphi$  bei  $\vartheta = 90^\circ$ . Der Wert für  $\varphi = 0^\circ$  ist das Mittel aller Messwerte in Fig. 9

## 5. Diskussion

Die gemessene Winkelverteilung der  $(d, T)$ -Neutronen ist innerhalb der erreichten Messgenauigkeit, wie theoretisch erwartet, durch die Tensorpolarisation vollständig bestimmt. Ein Beitrag zur Reaktion von Deuteronen mit Bahndrehimpuls  $l > 0$  lässt sich nicht feststellen.

Die Tensorpolarisation ist innerhalb der Messfehler symmetrisch zum Deuteronenstrahl. Die Abweichung von  $P_{33} = -0,245$  vom theoretisch maximal möglichen Wert von  $-1/3$  kann folgendermassen erklärt werden: Die Voraussetzung, dass das Magnetfeld am Ionisationsort durchwegs antiparallel zur Flugrichtung der Deuteronen liegt, ist nicht erfüllt. Das um den Deuteronenstrahl rotationssymmetrische Magnetfeld wurde aus der geometrischen Anordnung von Kathode und Gegenspule berechnet. Seine Richtungen und damit die Symmetrieachsen der Tensorpolarisation bilden mit dem Deuteronenstrahl im Mittel einen Winkel von ca.  $20^\circ$ . Die daraus resultierende Verminderung der Neutronenanisotropie erklärt ungefähr die scheinbare Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment.

Eine weitere Möglichkeit für Depolarisation besteht darin, dass die Deuteriumatome nicht vollständig adiabatisch vom starken Magnetfeld

ins schwache gelangen, sondern dass Übergänge zwischen den Energieniveaus der Hyperfeinstruktur stattfinden. Es gelingt tatsächlich, die Anisotropie der Neutronenverteilung vollständig zu zerstören, indem das homogene Feld im Übergangsgebiet gegenüber demjenigen im Ionisationsraum um  $180^\circ$  gedreht wird.

Schliesslich beruht der theoretische Wert der Tensorpolarisation noch auf der Annahme, dass die Deuteriumatome im Magnetfeld  $H \rightarrow 0$  ionisiert werden. Die Feldstärke im Ionisationsgebiet beträgt etwa 10 Gauss. Aus der Rechnung ergibt sich, dass  $P_{33}$  zwischen 0 und 10 Gauss nur um ca. 1% ändert, während die Messgenauigkeit von  $P_{33}$  4,6% ist. Die Ionisation erfolgt somit in hinreichend schwachem Feld.

Zahlreiche Wissenschaftler, die ähnliche Probleme bearbeiten, förderten unsere Arbeit durch viele Diskussionen, wofür wir bestens danken. Der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn H. Weyeneth und der elektronischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn F. Abt verdanken wir die prompte und zuverlässige Ausführung eines grossen Teiles der Apparatur. Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit sind wir dem Schweizerischen Nationalfonds zu grossem Dank verpflichtet.

### Literaturverzeichnis

- <sup>1)</sup> G. CLAUSNITZER, R. FLEISCHMANN und H. SCHOPPER, Zs. f. Physik *144*, 336 (1956); G. CLAUSNITZER, Zs. f. Physik *153*, 609 (1959).
- <sup>2)</sup> N. F. MOTT und H. S. W. MASSEY, The Theory of Atomic Collisions, p. 65, Oxford, 1949.
- <sup>3)</sup> H. A. TOLHOEK und S. R. de GROOT, Physica *17*, 17 (1951).
- <sup>4)</sup> A. ABRAGAM und J. M. WINTER, Phys. Rev. Let *1*, 374 (1958).
- <sup>5)</sup> B. BEDERSON, J. EISINGER, K. RUBIN und A. SALOP, Rev. Sci. Instr. *31*, 852 (1960).
- <sup>6)</sup> S. DONIACH, Proc. Phys. Soc. *76*, 806 (1960).
- <sup>7)</sup> R. L. GARWIN, Rev. Sci. Instr. *29*, 374 (1958).
- <sup>8)</sup> R. KELLER, CERN 57-30 (1957); R. KELLER, L. DICK und M. FIDECARO, CERN 60-2 (1960).
- <sup>9)</sup> L. MADANSKY und G. E. OWEN, Phys. Rev. Let. *2*, 209 (1959).
- <sup>10)</sup> M. E. ROSE, Phys. Rev. Let. *3*, 387 (1959).
- <sup>11)</sup> J. E. SHERWOOD, S. J. OVENSCHINE und R. F. KING, Bull. Am. Phys. Soc. *5*, 441 (1960).
- <sup>12)</sup> E. K. ZAVOISKII, Sov. Phys. JETP *5*, 338 (1957).
- <sup>13)</sup> E. K. ZAVOISKII, Sov. Phys. JETP *5*, 603 (1957).
- <sup>14)</sup> M. CRADDOCK, Proceedings of the International Symposium on Polarization Phenomena of Nucleons, 1960 in Basel, Switzerland. Im Druck bei Birkhäuser AG., Basel.
- <sup>15)</sup> V. W. HUGHES, Proc. of the International Symposium.
- <sup>16)</sup> N. W. TANNER, Proc. of the International Symposium.
- <sup>17)</sup> J. THIRION und M. BEURTY, Proc. of the International Symposium.
- <sup>18)</sup> I. ALEXEFF, Proc. of the International Symposium.



- 19) G. M. BUDIANSKY, I. A. Z'AVENIAGUINE, N. D. FEDOROV und V. A. KHRABROV, *Atomnaja Energia* 6, 306 (1959); Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, traduction No. R 648.
- 20) D. COHEN und A. J. BURGER, *Rev. Sci. Instr.* 30, 1134 (1959).
- 21) M. FROISSART und R. STORA, *Nucl. Instr.* 7, 297 (1960).
- 22) J. HEBERLE, *Bull. Am. Phys. Soc.* 5, 37 (1960).
- 23) C. SCHLIER, CERN 58-3 (1958).
- 24) A. GALONSKY, H. B. WILLARD und T. A. WELTON, *Phys. Rev. Let.* 2, 349 (1959).
- 25) Proc. of the International Symposium: Arbeiten, die in keiner andern Publikation beschrieben sind, wurden schon weiter oben zitiert.
- 26) N. F. RAMSEY, *Molecular Beams*, Oxford (1956).
- 27) H. G. POOLE, *Proc. Roy. Soc.* 163A, 404 (1937).
- 28) F. C. HURLBUT, *J. Appl. Phys.* 28, 844 (1957).
- 29) W. L. FITE und R. T. BRACKMANN, *Phys. Rev.* 112, 1141 (1958).
- 30) F. AJZENBERG-SELOVE und T. LAURITSEN, *Nucl. Phys.* 11, 1 (1959).
- 31) L. J. B. GOLDFARB, *Nucl. Phys.* 7, 622 (1958).
- 32) L. J. B. GOLDFARB, *Nucl. Phys.* 12, 657 (1959).

## **( $p, n$ )-Reaktionen an einigen mittelschweren Kernen**

von **B. Lobkowicz\*** und **P. Marmier**

Laboratorium für Kernphysik, ETH, Zürich

(15. VIII. 1960)

*Summary.* The ( $p, n$ )-reactions for  $^{51}\text{V}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{75}\text{As}$ , and  $^{91}\text{Zr}$  have been studied by investigation of the characteristics of  $\gamma$ -rays emitted by the product nucleus. Measurements of coincidences and angular correlations have been undertaken, from which it has been possible to suggest level schemes for the nuclei  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{Se}$  and  $^{91}\text{Nb}$ . Comparison of the respective partial cross sections with the statistical theory of nuclear reactions has been used to derive information regarding the spins of the excited levels.

### **I. Einleitung**

Kernreaktionen sind seit langem verwendet worden, um Informationen über die angeregten Kernzustände zu erhalten. Bei den leichten Kernen sind die Termschemata weitgehend mit Hilfe der Kernreaktionen geklärt worden. Bei den schweren Kernen war es insbesondere die Coulomb-anregung, die eine weitgehende Prüfung des kollektiven Modells gestattete.

Demgegenüber ist bei den mittleren Kernen ( $20 \leq Z, N \leq 50$ ) das experimentelle Tatsachenmaterial viel spärlicher und die theoretische Deutung der Eigenschaften der angeregten Zustände schwieriger. Bei den  $u$ - $g$ -Kernen liefert das Schalenmodell im allgemeinen genauere Aussagen über Spin und Parität nur für den Grundzustand und für die isomeren Zustände. Für die meisten angeregten Zustände ist man auf qualitative Überlegungen angewiesen, da die rechnerisch schwer zu berücksichtigenden kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Protonen und Neutronen nicht vernachlässigt werden können.

Während die angeregten Zustände von stabilen Isotopen am leichtesten durch inelastische Streuung untersucht werden können, sind es für die neutronarmen (neutron deficient) Isotope die ( $d, n$ )-, ( $p, \gamma$ ) und ( $p, n$ )-Reaktionen, die Informationen über die angeregten Zustände liefern

---

\*) Gegenwärtige Adresse: University of Rochester, Rochester N. Y., USA.

können. Die  $(p, n)$ -Reaktion ist dabei günstig, da der Reaktionsmechanismus bei Protonenenergien unterhalb 5–7 MeV gut bekannt ist; bei kleinen Energien geht die Reaktion über die Bildung eines Compoundkerns, der dann unter Neutronenemission zerfällt. Direkte Wechselwirkungen, wie sie bei höheren Energien auftreten<sup>1) 2)</sup>, sind vernachlässigbar schwach. Da ausserdem keine scharfen Auswahlregeln für den Bahndrehimpuls des Protons und des Neutrons gelten, werden viele Niveaus im Endkern angeregt. Trotzdem liefern die partiellen Wirkungsquerschnitte für die einzelnen Zustände Aussagen über deren Spin.

$(p, n)$ -Reaktionen sind schon auf mehrere Arten untersucht worden; die Energiemessung der Neutronen aus ihrer Flugzeit oder mittels Photoplaten gestattet die Energiebestimmung der einzelnen angeregten Zustände im Endkern sowie die Messung der relativen partiellen Wirkungsquerschnitte. Allerdings ist das Energieauflösungsvermögen schlecht, so dass nahe beieinander liegende Niveaus nicht getrennt werden können.

Demgegenüber liefern Schwellenmessungen<sup>3) 4) 5) 6)</sup> sehr genaue Werte für die Energien der angeregten Zustände, aber keine Wirkungsquerschnitte.

In der vorliegenden Arbeit wurde die  $(p, n)$ -Reaktion an einigen mittleren Kernen mit Hilfe der vom Endkern ausgesandten  $\gamma$ -Strahlung untersucht. Diese Methode hat den Vorteil, dass nicht nur die Niveauschemata bestimmt werden können, sondern auch der Zerfallsmodus jedes angeregten Zustandes. Andererseits kann man über die Wahrscheinlichkeit, dass das ausgehende Neutron den Endkern im Grundzustand zurücklässt, nichts aussagen. Die partiellen Wirkungsquerschnitte für die angeregten Zustände lassen sich jedoch aus den  $\gamma$ -Intensitäten bestimmen, falls das Zerfallsschema bekannt ist.

In einer früheren Mitteilung<sup>7)</sup> wurden einige vorläufige Resultate veröffentlicht.

## II. Das statistische Modell

### 1. Wirkungsquerschnitte

Das von HAUSER und FESHBACH<sup>8)</sup> ausgearbeitete statistische Modell beruht auf der Vorstellung des Compoundkerns. Direkte Wechselwirkungen werden ausgeschlossen. Wenn angenommen wird, dass der Zerfall des Compoundkerns von seiner Bildungsart unabhängig ist, kann der partielle Wirkungsquerschnitt für die Anregung eines bestimmten Niveaus im Endkern berechnet werden:

$$\sigma(I, I') = \frac{\pi \lambda_p^2}{2(2I+1)} \sum_{I'', J} T_i^p(E_p) \frac{(2J+1) T_{I''}^n(E'_n) \varepsilon_{I I'}^J \varepsilon_{I'' I'}^J}{\sum_{I'', E''} T_{I''}^n(E''_n) \varepsilon_{I'' I''}^J} \quad (1)$$

wo  $I$  den Spin des Targetkerns,  $I'$  den Spin des Niveaus im Endkern,  $T_i^p(E_p)$  und  $T_i^n(E_n)$  die Transmissionskoeffizienten für Protonen resp. Neutronen der Energie  $E$  und des Bahndrehimpulses  $l$  bedeuten, und  $\epsilon_{II}^J$  gleich 0, 1 oder 2 ist, je nachdem sich keiner, einer oder beide der Channelspins  $I \pm 1/2$  mit dem Bahndrehimpuls  $l$  zum totalen Compoundkernspin  $J$  addieren können.

Bei der Ableitung von Gl. (1) wird vorausgesetzt, dass die Emission eines Protons oder eines  $\gamma$ -Quants aus dem Compoundkern vernachlässigbar ist. Für Protonen ergibt sich ein Verhältnis der Wirkungsquerschnitte

$$\frac{\sigma(p, p')}{\sigma(p, n)} \cong \frac{T_0^p(E_{p'})}{T_0^n(E_n)} \approx 10^{-3} - 10^{-2}, \quad (2)$$

für 4 MeV-Protonen und mittlere Kerne. Daneben besteht allerdings noch die Möglichkeit einer direkten Anregung durch Coulombwechselwirkung, so dass die Wirkungsquerschnitte für inelastische Protonstreuung die gleiche Größenordnung haben können wie diejenigen der  $(p, n)$ -Reaktion. Wegen der langen Lebensdauer des Compoundkerns sind jedoch keine Interferenzen zwischen der  $(p, n)$ -Reaktion und der Coulombanregung zu erwarten.

Der Wirkungsquerschnitt für die  $(p, \gamma)$ -Reaktion bestimmt sich in erster Näherung zu

$$\sigma(p, \gamma) \cong \frac{\pi \Gamma_\gamma}{D T_0^n} \sigma(p, n) \quad (3)$$

wo  $\Gamma_\gamma$  die  $\gamma$ -Breite eines einzelnen Niveaus und  $D$  den mittleren Niveauabstand im Compoundkern bedeuten. Für Neutronen von 2 MeV und mittelschwere Kerne ist  $T_0^n \approx 0,5-1$ , während  $D$  sich aus den Neutronendaten zu 25–100 eV und  $\Gamma_\gamma$  aus den  $(n, \gamma)$ -Reaktionen zu 0,01–0,1 eV<sup>9)</sup> bestimmt. Daraus folgt für das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte

$$\frac{\sigma(p, \gamma)}{\sigma(p, n)} \lesssim 10^{-2}.$$

Daneben besteht noch die Möglichkeit eines direkten Protoneneinfangs ohne Compoundkernbildung. Die Wirkungsquerschnitte sind bis jetzt nur für die analoge  $(n, \gamma)$ -Reaktion abgeschätzt worden und tragen nach dieser Rechnung<sup>10) 11)</sup> bei kleinen Energien nur unwesentlich zur Reaktion bei.

## 2. Winkelkorrelationen

Bei der Reaktion  $^{51}\text{V}(p, n, \gamma)^{51}\text{Cr}$  wurde die Winkelkorrelation zwischen zwei aufeinanderfolgenden  $\gamma$ -Übergängen im Endkern gemessen. Damit man die einfache Winkelkorrelationstheorie statt der viel komplizierteren

Theorie der vierfachen Winkelkorrelation verwenden kann, ist es notwendig und genügend, dass die Spinrichtung des Endkerns vor der Emission des ersten  $\gamma$ -Quants isotrop verteilt ist. Der Wirkungsquerschnitt für die Produktion des Compoundkerns mit dem Spin  $J$  und der zugehörigen magnetischen Quantenzahl  $M$  berechnet sich zu<sup>8) 12)</sup>

$$\sigma(J, M) = \frac{\pi \lambda_p^2}{2} \sum_{j, m, l} (2l+1) T_l^p(E_p) |(j l m_0 / J M)|^2, \quad (4)$$

wo  $(j l m_0 / J M)$  ein Clebsch-Gordon-Koeffizient ist.

Falls nur s-Protonen für die Reaktion wesentlich sind, d. h. falls  $T_l^p = 0$  für  $l \neq 0$ , ist  $\sigma$  von  $M$  unabhängig und  $J = j_{1,2} = I \pm 1/2$ . Andererseits ist  $\sigma$  auch dann von  $M$  unabhängig, wenn die  $T_l^p$  für ein festes  $J$  unabhängig von  $l$  sind. In diesem Fall kann die Summation über  $l$  ausgeführt werden.

In beiden Fällen wird auch im Endkern die Spinrichtung isotrop verteilt sein, da keine bevorzugte Emmissionsrichtung der Neutronen besteht. Es ist also zu erwarten, dass auch im allgemeinen Fall die Anisotropie der Spinrichtungen des Endkerns klein sein wird, da das herauskommende Neutron eine im Compoundkern vorhandene Anisotropie nur verkleinern kann. Dies lässt sich experimentell verifizieren, indem man die Winkelverteilung der  $\gamma$ -Strahlung misst. Diese ist bis auf höhere Legendrepolynome gegeben durch

$$W(\vartheta) = 1 + h_2 F_2 P_2(\cos \vartheta), \quad (5)$$

wo

$$h_2 = \frac{2 \sqrt{5} [3 \overline{m^2} - I_i(I_i+1)]}{\sqrt{(2I_i+3)(2I_i+2)(2I_i)(2I_i-1)}}. \quad (5')$$

Dabei bedeutet  $\overline{m^2}$  den quadratischen Mittelwert der magnetischen Quantenzahlen des Spins  $I_i$ , den der Kern vor Emission des  $\gamma$ -Quants besitzt.  $F_2(I_i, I_f, E \lambda, M \lambda')$  hängt vom Anfangsspin  $I_i$  und vom Endspin  $I_f$  sowie von der Multipolordnung ab. Diese Koeffizienten sind aus der Theorie der Winkelkorrelationen<sup>13)</sup> wohlbekannt.

Die Winkelverteilung zwischen zwei  $\gamma$ -Quanten aus einer isotropen Quelle ist dann gegeben durch

$$W(\vartheta_{12}) = 1 + F_2(I_f, I_i, E \lambda, M \lambda') \dot{F}_2(I_f, I_{ff}, E \lambda'', M \lambda''') \times \\ \times P_2(\cos \vartheta_{12}) + O(P_4), \quad (6)$$

falls keine Abschwächung der Winkelkorrelation durch externe Felder vorliegt. Die Koeffizienten  $F_2$  sind die gleichen wie oben.



### III. Messanordnung und Auswertung

#### 1. Messapparatur

Der Protonenstrahl des ETH-Cyclotrons, dessen Energie auf 4 MeV eingestellt war, wurde durch ein System von Vierpollinsen fokussiert. Eine genauere Beschreibung der Gesamtanlage befindet sich in Ref.<sup>14)</sup>. Durch ein Blendensystem von 2 mm Durchmesser und einer Gesamtlänge von 15 cm wird der Protonenstrahl scharf ausgeblendet, so dass keine gestreuten Protonen auf die Antikorrodalwände der Targetkammer auftreffen können. Der Protonenstrom betrug für die Intensitätsmessungen ungefähr  $0,5 \mu\text{A}$ , für die Koinzidenzmessungen  $0,01\text{--}0,1 \mu\text{A}$ .

Die entstehende  $\gamma$ -Strahlung wurde durch zwei NaJ(Tl)-Kristalle von  $1'' \times 1''$  und  $2'' \times 2''$  mit Du Mont 6292 Photomultipliern beobachtet. Die Pulshöhenanalyse geschah mit einem Zwanzig-Kanal-Impulsanalysator<sup>15)</sup> und einem Ein-Kanal-Impulsanalysator. Die Verschiebung der zwanzig Kanäle um je  $1/4$ ,  $1/2$  und  $3/4$  Kanäle gestattet es, ein Spektrum von 80 Messpunkten aufzunehmen. Für die Koinzidenzmessungen wurde eine «fast-slow»-Koinzidenzapparatur verwendet, deren zeitliche Auflösung im Minimum  $3 \cdot 10^{-8}$  sec betrug. Die Koinzidenzstufe arbeitet mit einem Schwingkreis, der die Auflösungszeit bestimmt; sie wurde schon früher beschrieben<sup>17)</sup>.

#### 2. $\gamma$ -Spektren

Zur Energieeichung der  $\gamma$ -Linien wurden folgende Eichquellen benützt:  $^{109}\text{Cd}$  (87 keV),  $^{177}\text{Lu}$  (113, 208 keV),  $^{22}\text{Na}$  (511, 1280 keV),  $^{137}\text{Cs}$  (661 keV),  $^{60}\text{Co}$  (1176, 1330 keV) sowie  $^{140}\text{La}$  (1600 keV). Die Energieeichung der starken  $\gamma$ -Linien ist auf  $\pm 2\%$  genau. Liegt eine  $\gamma$ -Linie auf der Flanke einer stärkeren Spitze, so wird die Ungenauigkeit grösser und beträgt etwa  $\pm 5\%$ .

Häufig erscheinen bei den Koinzidenzmessungen  $\gamma$ -Linien, die im Einzelspektrum nicht sichtbar sind, weil sie nicht von einer anderen  $\gamma$ -Linie getrennt werden können oder weil ihre Intensität zu klein ist. In diesem Fall ist die Genauigkeit der Energiemessung im wesentlichen durch die Stabilität des linearen Gate beschränkt, das nur die koinzidenten Impulse auswählt. Die Energie einer solchen  $\gamma$ -Linie kann auf etwa 3–5% genau angegeben werden.

#### 3. Intensitätsbestimmung und Wirkungsquerschnitte

Für die Intensitätsbestimmungen wurden, soweit dies möglich war, 3–8 mg/cm<sup>2</sup> dicke Targets verwendet, deren Dicke durch Wägen bestimmt wurde. Solche Targetdicken sind notwendig, um über Resonanzen



im Compoundkern mitteln zu können; sie bewirken jedoch schon eine nicht vernachlässigbare Verminderung der mittleren Protonenenergie. Die Targets wurden bei den Intensitätsmessungen unter einem Winkel von  $45^\circ$  zum Protonenstrahl gestellt. Damit kann die Absorption der senkrecht zum Protonenstrahl austretenden  $\gamma$ -Strahlung stark herabgesetzt werden. Die totale Ladung der auf die Target auftreffenden Protonen wurde durch Aufladen einer geeignet gewählten Kapazität gemessen; ein elektrostatisches Voltmeter diente zur Spannungsmessung.

Die Ansprechwahrscheinlichkeiten der NaJ(Tl)-Kristalle wurden den Rechnungen von MÄDER *et al.*<sup>16)</sup> entnommen. Als Kontrolle diente die Reaktion  $^{51}\text{V}(p, n, \gamma)^{51}\text{Cr}$ . Messungen mit zwei Kristallen von  $1'' \times 1''$  und  $2'' \times 2''$ , die in verschiedenen Entfernungen aufgestellt waren, ergaben Übereinstimmung in den Intensitäten innerhalb von 10%. Dabei war die  $\gamma$ -Strahlung nicht kollimiert. Für  $\gamma$ -Energien oberhalb von 1,2 MeV wurden die Kurven von MÄDER *et al.* extrapoliert. Die Korrektur der Ansprechwahrscheinlichkeit für den endlichen Abstand des Kristalls betrug weniger als 10%, falls als effektiver Kristallabstand die Distanz zwischen der Target und der Mitte des Kristalls angenommen wurde.

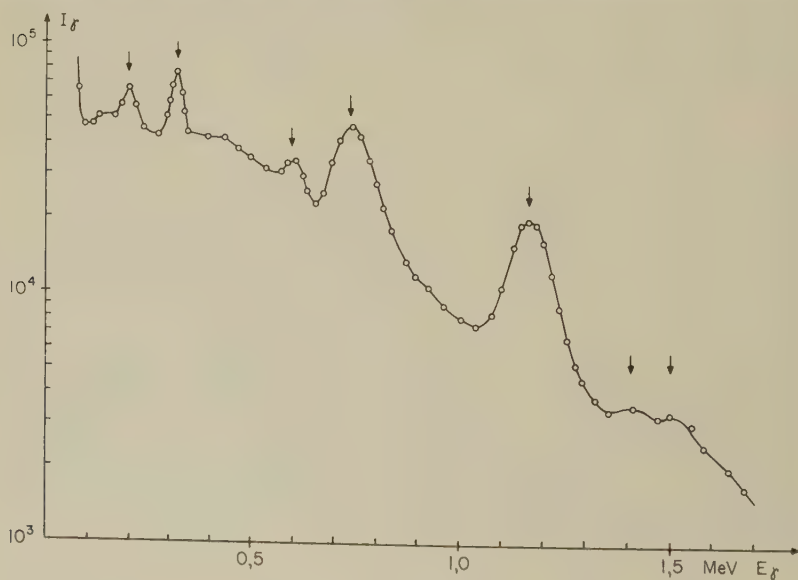


Fig. 1

$\gamma$ -Spektrum der Reaktion  $^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$ , aufgenommen mit einem  $2'' \times 2''$  NaJ(Tl) Kristall. Die Pfeile bezeichnen die einzelnen Photospitzen.

Falls die einzelnen  $\gamma$ -Linien deutlich sichtbar sind, kann aus dem Spektrum nach Abzug eines geeignet gewählten Untergrundes der

Flächeninhalt der Photospitze bestimmt werden. In gewissen Fällen, insbesondere bei  $\gamma$ -Linien kleiner Energie und schwacher Intensität, beeinflusst die Wahl des Untergrundes das Resultat zu stark. Dieser Untergrund wird von den Neutronen und von den Comptonverteilungen höherer Linien erzeugt, die durch dünne Kupfer- oder Bleiabsorber nur wenig abgeschwächt werden. Deshalb konnte die Intensitätsbestimmung folgendermassen durchgeführt werden: Das Spektrum wurde einmal ohne Absorber vor dem Kristall und einmal mit einem Absorber von geeigneter Dicke  $d$  aufgenommen. Beide Spektren wurden voneinander subtrahiert. Die Intensität der  $\gamma$ -Linie bestimmt sich dann zu\*)

$$I = \frac{N}{\Omega p P s (1 - e^{-\mu d}) (1 - f) \varepsilon} \quad (7)$$

Darin bedeuten:

- $I$  Totale Intensität der  $\gamma$ -Linie.
- $N$  In der Photospitze des Differenzspektrums gefundene  $\gamma$ -Quantenzahl.
- $\Omega$  Raumwinkel, normalisiert auf 1 für die ganze Kugel.
- $p$  Ansprechwahrscheinlichkeit des NaJ(Tl)-Kristalls.
- $s$  Dicke der Target in Anzahl Atome/cm<sup>2</sup>.
- $f$  Korrektur für Absorption in der Target und im Material der Targetkammer (immer  $\leq 10\%$ ).
- $P = Q/e$  Protonenzahl bei gemessener totaler Ladung  $Q$ .
- $\varepsilon = 1/(1 + \alpha)$  wo  $\alpha$  der totale Konversionskoeffizient ist.

Während die relativen Intensitäten der stärkeren  $\gamma$ -Linien auf 10–20% genau sein dürften, sind die Absolutwerte, bei denen noch die Ungenauigkeiten der Targetdicke, der Stromintegration und des Raumwinkels den Messfehler vergrössern, nur auf 30–50% genau.

In einigen Fällen ist das Einzelspektrum in gewissen Energiebereichen so kompliziert, dass die Intensitätsbestimmung nur aus den Koinzidenzmessungen durchgeführt werden konnte.

Falls sämtliche  $\gamma$ -Intensitäten und das Zerfallsschema des Endkerns bekannt sind, kann man die partiellen Wirkungsquerschnitte für die Anregung eines bestimmten Niveaus im Endkern berechnen. Dabei muss angenommen werden, dass die nicht gemessenen Übergänge aus höheren Niveaus keinen wesentlichen Beitrag zur Bevölkerung der einzelnen

---

\*) Die  $\gamma$ -Intensitäten werden im folgenden in mbarn angegeben.  $I$  in Gl. (7) bedeutet nämlich den Wirkungsquerschnitt für die Anregung eines bestimmten Niveaus *auf irgend einem Wege*, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, dass der Endkern beim Zerfall des Niveaus die  $\gamma$ -Linie aussendet. Demgegenüber wird als partieller Wirkungsquerschnitt für die Anregung des Niveaus  $X$  der Wirkungsquerschnitt für die Compoundkernbildung bezeichnet, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, dass nach Emission des Neutrons der Endkern sich im Zustand  $X$  befindet.

Niveaus im Endkern liefern. Da jedoch die Transmissionskoeffizienten für Neutronen unterhalb von 1 MeV mindestens wie  $\sqrt{E_n}$  abnehmen, werden die partiellen Wirkungsquerschnitte mit zunehmender Anregungsenergie der Niveaus rasch vernachlässigbar klein.

#### 4. Einfluss der Neutronen

Schnelle Neutronen erzeugen in NaJ(Tl)-Kristallen ein Pulsspektrum, das aus einer starken Spitze bei 60 keV und einer breiten Verteilung besteht, die oberhalb von 400 keV rasch abfällt. Oberhalb dieser Verteilung erheben sich schwache Spitzen bei 140, 205, 396, 441, 490, 634, 740 und 1000 keV, deren relative Intensität stark von der Neutronenenergie abhängt<sup>18) 19)</sup>. Dieses Spektrum wird durch inelastische Neutronenstreuung und  $(n, \gamma)$ -Reaktionen im Material des Kristalls erzeugt. Es wirkt sich einerseits störend auf die Intensitätsbestimmungen aus, erlaubt aber andererseits, Koinzidenzen zwischen  $\gamma$ -Quanten und Neutronen durchzuführen.

#### 5. Koinzidenzmessungen

Die Koinzidenzmessungen zwischen den verschiedenen  $\gamma$ -Linien des Spektrums gestatteten es, das vollständige Niveauschema aufzustellen. Der 1-Kanal-Analysator wurde dabei auf die Photospitze einer bestimmten  $\gamma$ -Linie eingestellt, worauf das Koinzidenzspektrum mit dem 20-Kanal-Analysator aufgenommen wurde.

Da eine monoenergetische  $\gamma$ -Linie im Szintillationszähler ein ganzes Pulsspektrum liefert und die Neutronen den aus den Compton-Verteilungen bestehenden Untergrund noch vergrößern, muss in jedem Fall entschieden werden, ob eine Koinzidenz mit der im 1-Kanal-Analysator eingestellten  $\gamma$ -Linie oder mit dem Untergrund vorliegt. Bei  $\gamma$ -Energien von weniger als 400 keV ist der Absorptionskoeffizient für  $\gamma$ -Strahlen in Blei stark energieabhängig; deshalb konnten die Koinzidenzen mit dem Untergrund leicht vom reellen Effekt unterschieden werden, indem Bleiabsorber geeigneter Dicke vor die Szintillationszähler gesetzt wurden. Bei höheren  $\gamma$ -Energien wurden die Koinzidenzen mit dem Spektrum oberhalb der  $\gamma$ -Linie zum Vergleich herangezogen.

Die Intensitäten von  $\gamma$ -Linien, die in den Einzelspektren schwach oder gar nicht sichtbar waren, mussten aus den Koinzidenzmessungen bestimmt werden. Falls die Intensität einer der beiden  $\gamma$ -Linien bekannt ist, beträgt der koinzidente Anteil  $I_2$  der anderen:

$$I_2 = I_1 \frac{K}{N_1 \Omega_2 p_2 g} \quad (8)$$

Dabei bedeutet:

$K$	Anzahl gemessener Koinzidenzen.		
$N_1$	gemessene Anzahl Stösse in der Photospitze der ersten $\gamma$ -Linie.		
$\Omega_2$	Raumwinkel	}	{ des die zweite $\gamma$ -Linie registrierenden
$P_2$	Ansprechwahrscheinlichkeit		
$g$	Korrekturfaktor für Koinzidenzverluste ( $\cong 1$ für $E_\gamma > 100$ keV).		{ Kristalls.

Wegen der Intensitätsschwankungen des Protonenstrahls ist eine nachträgliche Korrektur für die zufälligen Koinzidenzen unmöglich. Deshalb mussten die Stosszahlen in den beiden Zählern so niedrig gehalten werden, dass die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen nur 1–2% derjenigen der wahren betrug. Dies beschränkte die Stosszahl auf  $1\text{--}5 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$ , je nach Intensität der untersuchten  $\gamma$ -Linie. Die durchschnittliche Messzeit für die Aufnahme eines Koinzidenzspektrums betrug dann  $1\text{--}1\frac{1}{2}$  Stunden.

### 6. Lochkristallspektrum

Um bei komplizierten Zerfallsschemata zusätzliche Informationen über die Lage der angeregten Zustände zu erhalten, wurde ein Lochkristall der Dimensionen  $1\frac{3}{4}'' \times 2''$  mit einem Loch von  $1/2'' \times 1''$  verwendet. Die Target befand sich während der Bestrahlung im Inneren des Kristalls. Mit dieser Totalabsorptionsmessung kann man direkt die Energien der angeregten Zustände bestimmen, indem die Energiesumme sämtlicher koinzidenten  $\gamma$ -Linien gemessen wird. Jedoch muss die Wahrscheinlichkeit der totalen Absorption für  $\gamma$ -Quanten genügend gross und die Absorptionswahrscheinlichkeit für Neutronen vernachlässigbar sein. Während die zweite Bedingung in Kristallen gebräuchlicher Dimensionen immer erfüllt ist (die freie Weglänge für schnelle Neutronen in NaJ beträgt etwa 6 cm), ist die erste Bedingung nur für  $\gamma$ -Quanten von weniger als 300 keV Energie erfüllt (Ansprechwahrscheinlichkeit für die Photospitze  $\sim 0,5$ ). Damit die Summe zweier koinzidenten  $\gamma$ -Linien im Pulsspektrum erscheint, genügt es jedoch, dass nur eine der beiden im Kristall stark absorbiert wird.

### 7. Konkurrenzprozesse, Verunreinigungen

Reaktionen an Verunreinigungen können im  $\gamma$ -Spektrum Linien erzeugen, die die gesuchten  $\gamma$ -Linien überdecken. Besonders stark wirken sich schon kleine Verunreinigungen der Target durch leichte Elemente aus, die sich durch grosse Wirkungsquerschnitte für Reaktionen mit Protonen auszeichnen. Es wurden deshalb Targets möglichst grosser Reinheit verwendet, die aus verschiedenen Bezugsquellen stammten. Falls separierte Isotope verwendet wurden, musste der Vergleich mit dem

natürlichen Element herangezogen werden, um die Zuordnung der einzelnen  $\gamma$ -Linien zu bestimmten Reaktionen durchführen zu können.

Auch durch inelastische Protonenstreuung am bestrahlten Isotop können  $\gamma$ -Linien entstehen, deren Intensität vergleichbar sein kann mit derjenigen der  $(p, n, \gamma)$ -Reaktion. Koinzidenzmessungen zwischen den Neutronen und  $\gamma$ -Quanten ergeben einen eindeutigen Beweis, dass eine  $\gamma$ -Linie der  $(p, n)$ -Reaktion zugeordnet werden muss. Alle in den  $\gamma$ -Spektren deutlich auftretenden Linien konnten der  $(p, n)$ -Reaktion zugeordnet werden; eine einzige Ausnahme wurde schon früher veröffentlicht<sup>20)</sup>.

#### IV. Messergebnisse

##### 1. $^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$

Natürliches Vanadium besteht zu 99,8% aus  $^{51}\text{V}$ . Es erübrigt sich damit die Verwendung eines separierten Isotops. Die Reaktionsschwelle liegt bei 1,56 MeV<sup>21)</sup>; die  $(p, n)$ -Reaktion kann somit bei 4 MeV Protonenenergie Niveaus im Endkern bis zu 2,4 MeV anregen. Tabelle 1 zeigt die gefundenen  $\gamma$ -Linien und ihre Intensitäten.

Tabelle 1

Intensitäten der  $\gamma$ -Linien bei der Reaktion  $^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$ .  
Für die Intensitätseinheiten siehe Fussnote S. 91.

Energie keV	Intensität mbarns	Energie keV	Intensität mbarns
155	$\leq 0,3^*$	800	4*)
207	2,5	1180	26,5
324	11	1360	3,3
600	6,5*)	1500	4,2
750	27	(2000)	schwach

\*) Intensität aus den Koinzidenzmessungen bestimmt.

Die Targetdicke betrug 8 mg/cm<sup>2</sup>, was einem Energieverlust der Protonen von 500 keV entspricht. Für die 155 keV-Linie kann aus den Koinzidenzspektren (Fig. 2) nur eine obere Grenze für ihre Intensität bestimmt werden; ihre Existenz ist nicht gesichert. Auch die 600 und die 800 keV-Linien sind so schwach, dass ihre Intensität aus den Koinzidenzmessungen bestimmt werden musste.

Es wurden folgende Koinzidenzen gefunden: 750 keV mit 600 und 800 keV; 1180 keV mit 324 keV; 1360 keV mit 207 und evtl. 155 keV. Die 1500 keV-Linie war mit keiner anderen  $\gamma$ -Linie in Koinzidenz.



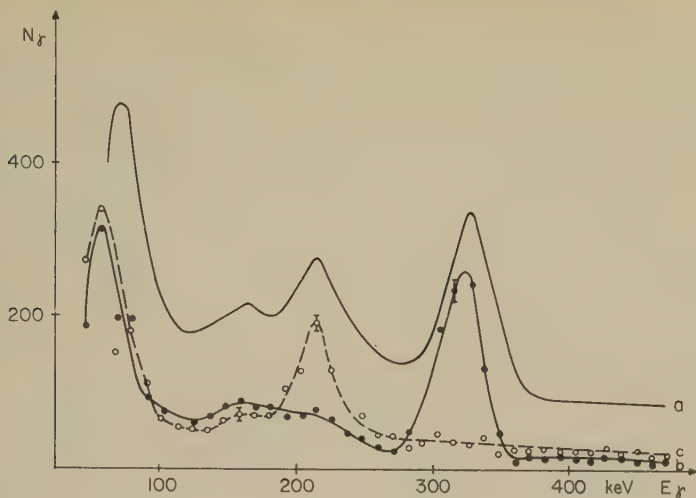


Fig. 2

Koinzidenzspektren bei der Reaktion  $^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$

- a) Einzelspektrum.
- b) Koinzidenzspektrum mit der 1180-keV-Linie.
- c) Koinzidenzspektrum mit der 1360-keV-Linie.

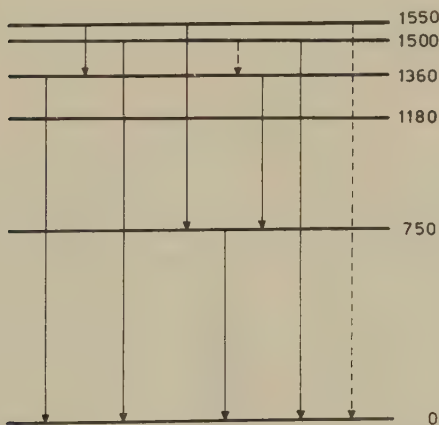


Fig. 3

Niveauschema von  $^{51}\text{Cr}$

STELSON, PRESTON und GOODMAN<sup>21)</sup> bestimmten die Neutronenenergien bei der gleichen Reaktion und fanden Niveaus in  $^{51}\text{Cr}$  bei 0,77; 1,16; 1,42 und 1,53 MeV, mit einer Genauigkeit von 50–80 keV. Die dem

1,53 MeV-Niveau entsprechende Neutronengruppe war breiter als die übrigen. Die Protonenenergie betrug 3,7 MeV, war also nur unwesentlich von der im vorliegenden Experiment verwendeten verschieden.

Die gefundenen  $\gamma$ -Linien passen sich zwangslos in dieses Niveauschema ein. Es ist jedoch notwendig, zwei Niveaus bei 1,5 MeV anzunehmen, da die Energiesummen (760 + 800) keV und (1360 + 207) keV ausserhalb der Fehlergrenze der Energiesumme (1180 + 324) keV liegen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der 1500 keV-Linie dem Übergang vom 1560 keV-Niveau in den Grundzustand entspricht. Oberhalb von 1500 keV wurden keine  $\gamma$ -Linien mit einer Intensität von mehr als 2 mbarns gefunden.

Die Winkelkorrelationsfunktion der beiden  $\gamma$ -Linien von 324 und 1180 keV konnte bestimmt werden. Dabei wurde einer der beiden Szintillationszähler unter  $90^\circ$  zum Protonenstrahl gestellt und der Winkel des zweiten zwischen  $180^\circ$  und  $90^\circ$  zum ersten verändert (Fig. 4). Unter der Annahme, dass die Spinorientierung vor Emission des 324 keV-Quants isotrop ist, ergibt sich eine Winkelkorrelationsfunktion

$$W(\vartheta) = 1 + (0,23 \pm 0,03) P_2(\cos \vartheta).$$

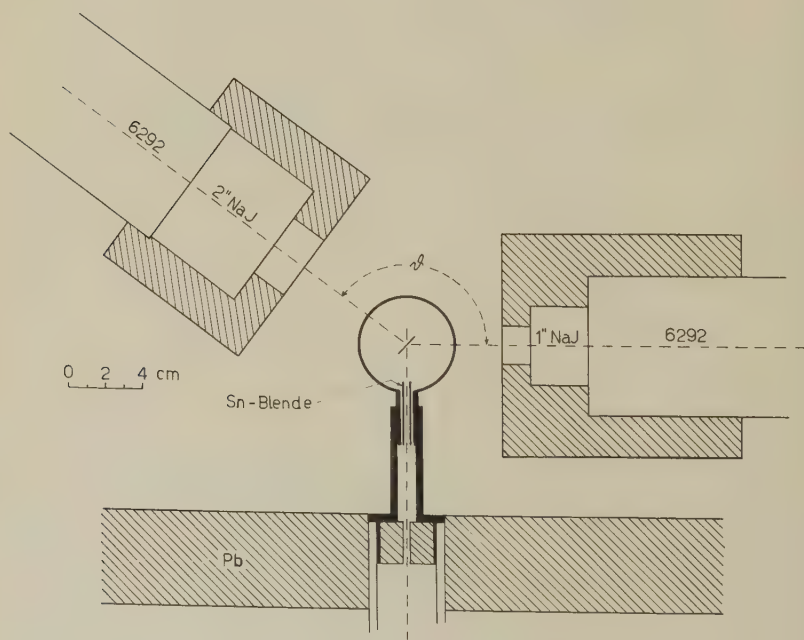


Fig. 4

Experimentelle Anordnung für die  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelationsmessung

Um diese Annahme zu prüfen, wurden die Winkelverteilungen beider  $\gamma$ -Linien bezüglich der Richtung des Protonenstrahls gemessen. Diese beiden Verteilungen waren innerhalb von 1% isotrop.

Das Produkt beider  $F_2$ -Koeffizienten ist gleich 0,23. Andererseits gilt  $F_2 \lesssim 1$ . Daraus lässt sich eine obere Grenze für die Anisotropie der Spinorientierung  $h_2 \lesssim 3\%$  bestimmen, womit die Isotropieannahme mit genügender Genauigkeit bestätigt ist.

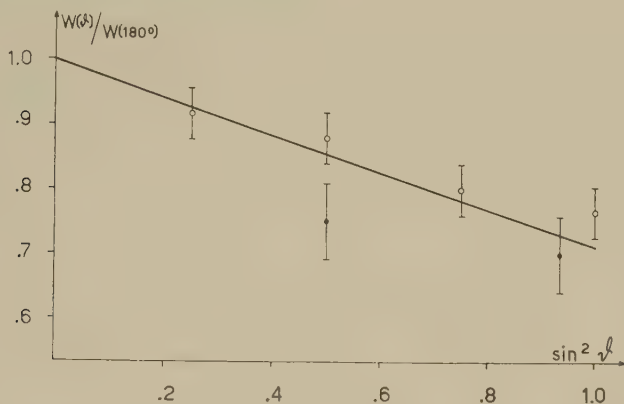


Fig. 5

$\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelationsmessung 324–1180 keV bei der Reaktion  $^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$

- Detektor der 1180-keV-Linie unter  $90^\circ$  zum Protonenstrahl.
- Detektor der 324-keV-Linie unter  $90^\circ$  zum Protonenstrahl.

## 2. $^{59}\text{Co}(p, n)^{59}\text{Ni}$

Die Reaktionsschwelle liegt bei 1,89 MeV<sup>3)</sup>. Die angeregten Zustände von  $^{59}\text{Ni}$  sind aus den Reaktionen  $^{58}\text{Ni}(d, p)^{59}\text{Ni}^{22)}$  und  $^{58}\text{Ni}(n, \gamma)^{59}\text{Ni}^{23) 24) 25)}$  recht gut bekannt. BUTLER, DUNNING und BONDELID haben die  $(p, n)$ -Reaktion an  $^{59}\text{Co}$  mit Hilfe der Schwellenmethode untersucht<sup>3)</sup>. Auch durch den  $\beta^+$ -Zerfall von  $^{59}\text{Cu}$  werden Niveaus in  $^{59}\text{Ni}$  angeregt<sup>26)</sup>.

Die aufgenommenen Spektren zeigten  $\gamma$ -Linien der Energien 330, 450, 880, 990, 1200, 1300, 1410 und 1740 keV. Die Koinzidenzmessungen ergaben, dass die 330 keV-Linie mit 990 und 1410 keV in Koinzidenz ist, während die restlichen  $\gamma$ -Linien keine Koinzidenzen ergaben. Figur 7 zeigt das auf Grund dieser Messungen aufgestellte Niveauschema mit den  $\gamma$ -Übergängen, während in Tabelle 3 die Resultate mit Messungen anderer Autoren verglichen werden. Anhand dieses Vergleichs ist es möglich, dass sich je zwei angeregte Zustände bei den Energien  $450 \pm 20$  und  $1300 \pm 50$  keV befinden. Falls zwei Niveaus bei 436 und 467 keV mit vergleichbarer Intensität angeregt werden und beide direkt in den

Grundzustand zerfallen, müsste die 450 keV-Linie als ihre unaufgelöste Summe eine Verbreiterung zeigen. Innerhalb der Messgenauigkeit besitzt sie jedoch die Breite einer einfachen  $\gamma$ -Linie. Die Breite der 1300 keV-Linie konnte nicht bestimmt werden, da die benachbarte, gleich starke 1410 keV-Linie eine Breitenmessung verunmöglicht. Auch wenn nur eine  $\gamma$ -Linie von 1300 keV vorhanden ist, kann ein zweites Niveau die Kaskade 990–330 keV speisen. Der Vergleich der partiellen Wirkungsquerschnitte muss herangezogen werden, um die Anzahl Niveaus zu bestimmen (vgl. IV, 2).

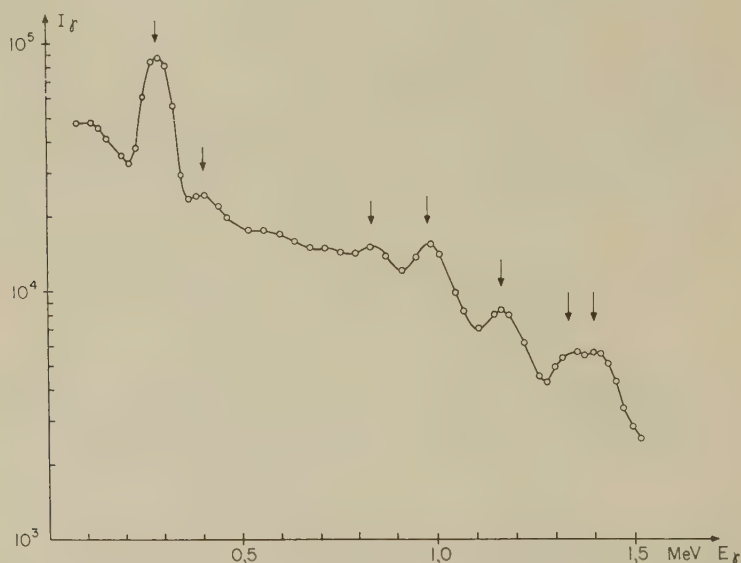


Fig. 6

$\gamma$ -Spektrum der Reaktion  $^{59}\text{Co}(p, n)^{59}\text{Ni}$ , aufgenommen mit einem  $2'' \times 2''$ -NaJ(Tl)-Kristall. Die Pfeile bezeichnen die einzelnen Photospitzen.

Tabelle 2

Intensitäten der  $\gamma$ -Linien bei der Reaktion  $^{59}\text{Co}(p, n)^{59}\text{Ni}$

Energie keV	Intensität mbarns	Energie keV	Intensität mbarns
330	58	1200	15
450	6,5	1300	12
880	13	1410	6
990	21	1740	schwach

Tabelle 3  
Vergleich der durch verschiedene Reaktionen angeregten Zustände  
in <sup>59</sup>Ni. Energien in MeV

<sup>58</sup> Ni (d, p) 22) 27)	<sup>58</sup> Ni (n, γ) 23) 24) 25)	<sup>59</sup> Cu (β <sup>+</sup> ) 26)	<sup>59</sup> Co (p, n) Schwelle <sup>3)</sup>	<sup>59</sup> Co (p, n) Vorl. Messung
0,341	0,330	0,343	0,342	0,330
0,466	0,436*) 0,467*)	0,463	0,439	0,450
0,875	0,86	0,872		0,880
1,19			1,22	1,20
1,309		1,305		1,30
1,344			1,343	1,32
1,638				
1,736	1,74	1,70		1,74
1,747			1,79	
1,774				
1,952			1,96	

\*) Zuordnung zum Isotop <sup>58</sup>Ni unsicher.

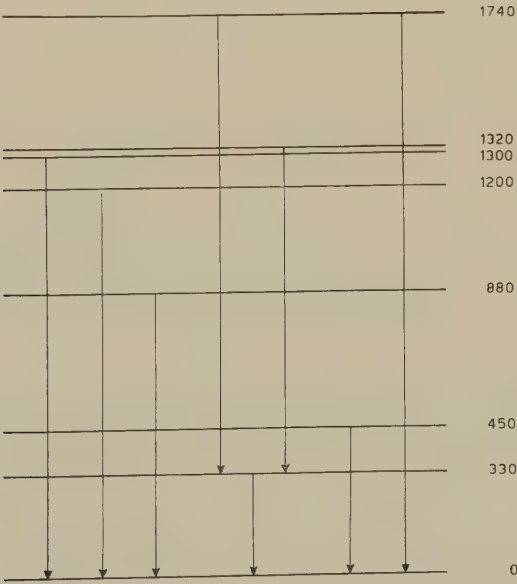


Fig. 7

Niveauschema von <sup>59</sup>Ni. Dass zwei Niveaus bei 1300 keV vorhanden sind, ergibt sich aus dem Vergleich der partiellen Wirkungsquerschnitte mit der statistischen Theorie.

3.  $^{65}\text{Cu}(p, n)^{65}\text{Zn}$ 

Die Reaktionsschwelle liegt bei 2,13 MeV<sup>28)</sup>. Die Target wurde durch elektrolytisches Abscheiden des Kupfers auf eine Nickelfolie hergestellt. Die Verwendung eines auf 99,4% angereicherten Isotops erwies sich als notwendig, da im Spektrum des natürlichen Kupfers starke  $\gamma$ -Linien von 660 und 960 keV auftreten, die von der Reaktion  $^{63}\text{Cu}(p, p')^{63}\text{Cu}$  stammen.

Das  $\gamma$ -Spektrum der Reaktion (Fig. 8) ist ziemlich komplex. Es wurde deshalb dasselbe Spektrum mit dem Lochkristall aufgenommen (Fig. 9). Während die  $\gamma$ -Linie von 640 keV vollkommen verschwindet, bleiben die Spitzen, die Energien von 750, 880, 1060 und 1250 keV entsprechen, bestehen.

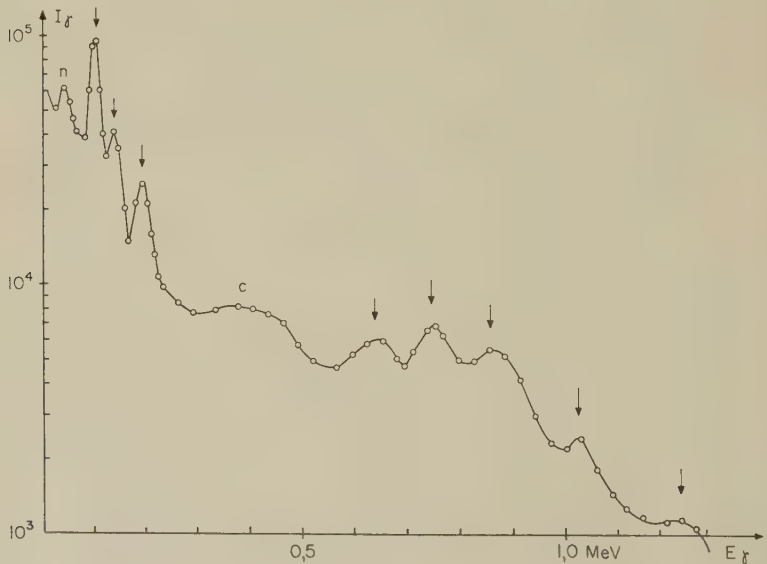


Fig. 8

$\gamma$ -Spektrum der Reaktion  $^{65}\text{Cu}(p, n)^{65}\text{Zn}$ , aufgenommen mit einem  $2'' \times 2''$  NaJ(Tl)-Kristall. Die Pfeile bezeichnen die einzelnen Photospitzen.

C: Comptonverteilung der 650, 750 und 870-keV-Linien, zum Teil eventuell auch Neutronen.

n: Neutronen.

Das Koinzidenzspektrum jeder im Einzelspektrum deutlich hervortretenden  $\gamma$ -Linie wurde bestimmt. Erst mit Hilfe aller dieser Koinzidenzmessungen kann man definitiv die einzelnen  $\gamma$ -Intensitäten bestimmen, da mehrere Linien doppelt sind. Figur 10 zeigt das Beispiel einer solchen Koinzidenzmessung. Die relativen Intensitäten der  $\gamma$ -Linien



von 640 und 750 keV sind im Koinzidenzspektrum und im Einzelspektrum verschieden. Die Absolutintensität der 640 keV-Linie ist verträglich mit der Annahme, dass nur eine einfache  $\gamma$ -Linie vorliegt. Die 750 keV-Linie ist also doppelt: ungefähr die Hälfte entspricht dem Übergang 870–119 keV, während der Rest dem Cross-over von 640 und 119 keV entspricht.

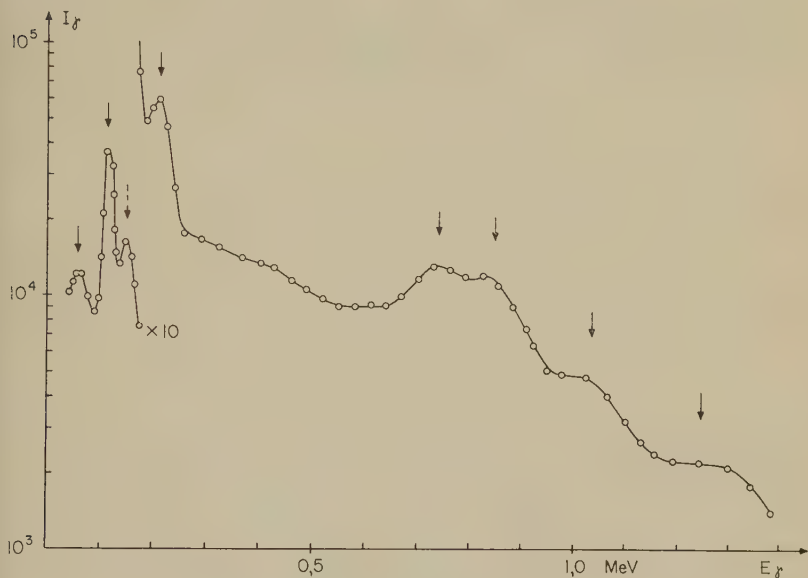


Fig. 9

$\gamma$ -Spektrum der Reaktion  $^{65}\text{Cu}(p, n)^{65}\text{Zn}$ , aufgenommen mit dem Lochkristall. Die Pfeile bezeichnen die Lage der einzelnen Niveaus im Niveauschema. Die Spitze bei 153 keV (gebrochener Pfeil) bleibt wegen der starken Konversion der 54-keV-Linie, trotzdem ihr kein Niveau entspricht.

Andererseits wurde auch im Koinzidenzspektrum der 153 und 209 keV-Linien eine schwache  $\gamma$ -Linie von 660 keV gefunden, während umgekehrt im Koinzidenzspektrum der 650 keV-Linie die beiden Linien von 153 und 209 keV erscheinen; es ist also in dieser Linie ein schwacher Anteil ( $\sim 15\%$ ) vom Kaskadenübergang 870–209 keV vorhanden.

Oberhalb von 200 keV konnten keine sicheren Koinzidenzen mit der 54 keV-Linie gefunden werden. Dieser stark konvertierte Übergang wird im  $\gamma$ -Spektrum durch die von den Neutronen verursachte Spitze bei 60 keV weitgehend verdeckt. Koinzidente Linien mit Intensitäten bis zu einigen mbarns können deshalb nicht ausgeschlossen werden.

BERNSTEIN und LEWIS<sup>29)</sup> haben bei der gleichen Reaktion die Konversionselektronen der  $\gamma$ -Linien untersucht. Sie fanden Linien bei 54, 65, 90, 119, 155 und 209 keV. Aus den  $K:(L+M)$ -Verhältnissen konnten sie die Multipolordnungen bestimmen, wobei bei der 209 keV-Linie nicht zwischen Dipol- und Quadrupolstrahlung unterschieden werden kann. Tabelle 5 zeigt den Vergleich der aus diesen Messungen anhand der Konversionskoeffizienten berechneten  $\gamma$ -Intensitäten mit den gemessenen Werten. Die Übereinstimmung ist gut; für die 209 keV-Linie folgt aus dem Vergleich, dass sie Dipolcharakter hat.

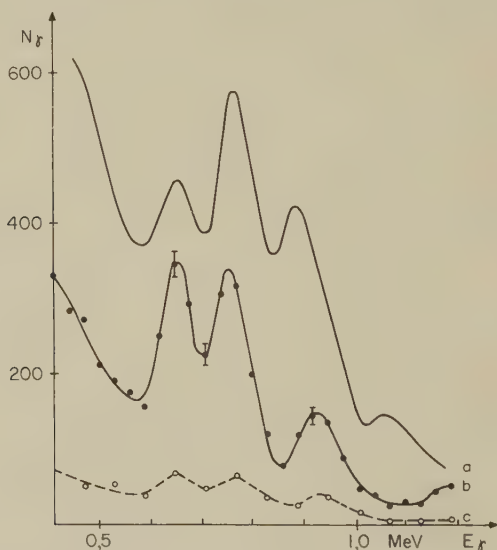


Fig. 10

Beispiel eines Koinzidenzspektrums bei der Reaktion  $^{65}\text{Cu}(p, n)^{65}\text{Zn}$ . Koinzidenzen mit der 119-keV-Linie

- a) Einzelspektrum.
- b) Koinzidenzspektrum; kein Absorber für 119 keV.
- c) Koinzidenzspektrum; Absorber für 119-keV-Linie 0,5 mm Pb.

ELWYN u. a.<sup>30)</sup> haben die Energien der einzelnen Neutronengruppen durch Flugzeitmessung bestimmt und fanden Niveaus bei 0,11 und 0,20 MeV, während nach DANIEL und MAYER-KUCKUK<sup>31)</sup> beim Zerfall von  $^{65}\text{Ga}$  Niveaus von 117, 850, 1380 und 1860 keV in  $^{65}\text{Zn}$  angeregt werden. Durch die  $(d, p)$ -Reaktion an  $^{64}\text{Zn}$  werden Niveaus bei 820, 1280, 1850 und 2400 keV angeregt<sup>32)</sup>. Mit der Schwellenmethode wurden bei der  $(p, n)$ -Reaktion an  $^{65}\text{Cu}$  Niveaus bei 118, 780, (860), 1260 und 1930 keV entdeckt<sup>5) 6)</sup>.

Tabelle 4

Ergebnisse der Koinzidenzmessungen bei der Reaktion  $^{65}\text{Cu}(p, n)^{65}\text{Zn}$ . Die Zahlen in Klammern in der Rubrik «Koinzident mit» bezeichnen den Intensitätsanteil der  $\gamma$ -Linie, der durch die Koinzidenzmessung erklärt wird.

$\gamma$ -Linie keV	Koinzident mit keV
54-65	153, 650 ?, 750 ?, 870 ?
119	640 (1,0), 750 (0,6), 940*, 1150*
153	54, 660 (0,2), 1040 (0,2)
209	660 (0,15), 880 ?, 1040 (0,1)
750	119
880	219 $\pm$ 5
940	119
1050	119 ? ?, 153 ?, 209
1150	119
1250	—

\*) Im Einzelspektrum nicht sichtbar.

Tabelle 5

Vergleich der  $\gamma$ -Intensitäten mit den aus den  $e^-$ -Intensitäten berechneten Werten; die Multipolordnungen wurden aus den  $K:(L+M)$ -Verhältnissen bestimmt

BERNSTEIN, LEWIS <sup>29)</sup>				Vorliegende Messung		$^{65}\text{Cu}(p, n \gamma)^{65}\text{Zn}$
Energie keV	$e^-$	Multipol	$\gamma$	$\sigma_{\text{abs}}$ mbarns	$\sigma_{\text{rel}}$	$\sigma_{\gamma + e^-}$ mbarns
54	1280	E 2	180	8,5**)	550**)	26
65	60	1	270			6
90	2	—	(16)	—	—	0,3
119	60	1	1840	29	1840*)	30
153	12	1	833	12	820	12
209	2,5	1	278	4,5	300	4,5
		(2)	(61)			

\*) Normalisierung.

\*\*) Die 54 und 65-keV-Linien konnten nicht getrennt werden.

Die Energien der untersten  $\gamma$ -Linien lassen zusammen mit den Koinzidenzmessungen sofort auf angeregte Zustände bei 54, 119 und 209 keV schliessen. Auch die restlichen  $\gamma$ -Linien passen sich leicht in ein Niveauschema mit Zuständen bei 760, 870, 1060 und 1250 keV ein. Die einzige Diskrepanz mit den Messungen anderer Autoren beruht auf der Existenz

Tabelle 6

Intensitäten und Zuordnungen der  $\gamma$ -Linien bei der Reaktion  $^{65}\text{Cu}(p, n)^{65}\text{Zn}$ 

$\gamma$ -Linie keV	Übergang	Intensität mbarns
54	54-0	26**)
65	119-54	5**)
90	209-119	0,3**)
119	119-0	30**)
153	209-54	12**)
209	209-0	4,5
640	760-119	6,5
660	870-209	1*)
750	870-119	7*)
760	760-0	5
880	880-0	9,5
940	1060-119	2*)
1040	1250-209	0,5*)
1060	1060-0	2,5
1150	1250-119	1*)
1250	1250-0	4,0
(219)	1060-880 ?	$\lesssim 1^*)$
1360	1360-0 ?	1

\*) Intensität aus den Koinzidenzmessungen bestimmt.

\*\*) Die von BERNSTEIN und LEWIS<sup>29)</sup> gemessenen  $e^-$ -Intensitäten sind mitberücksichtigt.

Tabelle 7

Vergleich der mit verschiedenen Methoden gefundenen Niveaus in  $^{65}\text{Zn}$ 

$^{64}\text{Zn}(d, p)$ 32)	$^{65}\text{Cu}(p, ne^-)$ 29)	$^{65}\text{Cu}(p, n)$ Schwelle <sup>5)</sup>	$^{65}\text{Ga}(\beta^+)$ 31)	$^{65}\text{Cu}(p, n)$ Flugzeit <sup>30)</sup>	$^{65}\text{Cu}(p, n\gamma)$ Vorl. Messung
(0,1)	0,054 0,119 0,209	0,118	(0,053) 0,117	0,11 0,20	0,054 0,119 0,209 0,760
0,82*)		0,78 (0,86)	0,85**)		0,870 (2 $\times$ ) 1,060 1,25
1,28		1,26	1,38		
1,85		1,93	1,98		
2,40					

\*) Zustand scheint doppelt zu sein.

\*\*) Kein direkter  $\gamma$ -Übergang in den Grundzustand.

der 880 keV-Linie. Diese ist beim Zerfall von  $^{65}\text{Ga}$  nicht sichtbar, trotzdem das Niveau von 860 keV, das über den 199 keV-Zustand zerfällt, angeregt wird. Da die 880 keV-Linie andererseits mit keiner  $\gamma$ -Linie in Koinzidenz ist, ausser eventuell mit einer schwachen Linie von  $219 \pm 5$  keV, muss sie einem direkten Übergang in den Grundzustand entsprechen. Es wurden deshalb zwei Niveaus bei  $870 \pm 20$  keV angenommen; diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, dass der partielle Wirkungsquerschnitt eines einzelnen bei dieser Energie gelegenen Niveaus viel zu gross wäre. Auch die Messungen von SHULL und ELWYN<sup>32)</sup>, die bei 820 keV ein mindestens doppeltes Niveau fanden, sind damit in Übereinstimmung.

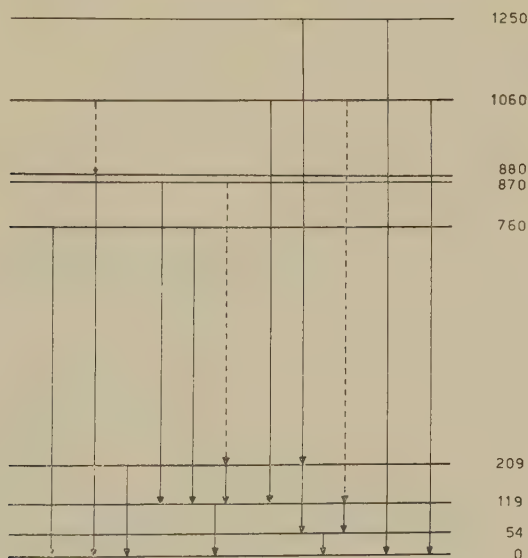


Fig. 11  
Niveauschema von  $^{65}\text{Zn}$

#### 4. $^{75}\text{As}(p, n)^{75}\text{Se}$

Die Reaktionsschwelle liegt bei 1,65 MeV<sup>4)</sup>. Das  $\gamma$ -Spektrum ist insbesondere oberhalb von 400 keV komplex. Zwischen 350 und 1200 keV treten mindestens zehn  $\gamma$ -Linien auf. Demgegenüber ist das Spektrum des Lochkristalls (Fig. 13) einfacher; man sieht deutliche Spitzen bei 110, 285, 420 und 760 keV sowie Andeutungen bei 860, 1030 und 1150 keV, während z. B. die Spitze bei 505 keV des mit dem gewöhnlichen Kristall aufgenommenen Spektrums vollständig verschwindet. Das Koinzidenzspektrum mit den Neutronen (Fig. 14) zeigt, dass alle stärkeren  $\gamma$ -Linien

der  $(p, n)$ -Reaktion zugeordnet werden müssen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass bis zu 20% der 285 keV-Linie der inelastischen Protonenstreuung zugeordnet werden muss, die zum 283 keV-Niveau im  $^{75}\text{As}$  führt. Auch die sehr schwache 385 keV-Linie könnte von der inelastischen Protonenstreuung herrühren. Sie ist mit der 285 keV-Linie in Koinzidenz, nicht aber mit der 135 keV-Linie. Sie muss also aus einem angeregten Zustand von  $670 \pm 20$  keV in  $^{75}\text{Se}$  oder  $^{75}\text{As}$  stammen. Da ein solches Niveau in  $^{75}\text{As}$  nicht bekannt ist, trotzdem mehrere Autoren die inelastische  $\alpha$ -<sup>33)</sup> und Neutronenstreuung<sup>34) 35)</sup> untersucht haben, wurde sie der  $(p, n)$ -Reaktion zugeordnet.

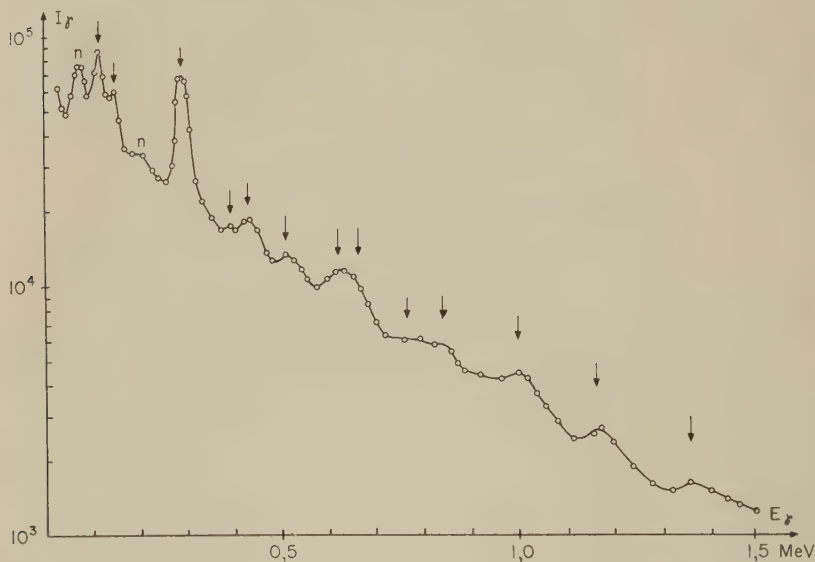


Fig. 12

$\gamma$ -Spektrum der Reaktion  $^{75}\text{As}(p, n)^{75}\text{Se}$ , aufgenommen mit einem  $2'' \times 2''$  NaJ(Tl)-Kristall. Die Pfeile bezeichnen die Photospitzen der einzelnen  $\gamma$ -Linien.  
n: von den Neutronen verursachte Spitzen im Spektrum.

GOSETT und BUTLER<sup>4)</sup> finden mit der Schwellenmethode einen angeregten Zustand bei 287 keV in  $^{75}\text{Se}$ . ELWYN *et al.*<sup>30)</sup> finden durch Flugzeitmessung der Neutronen Niveaus bei 0,108; 0,268; 0,40 und 0,57 MeV. Diesen entsprechen im Zerfallsschema, das nach den Koinzidenzmessungen (Tab. 8) aufgestellt wurde, Niveaus von 110, 285, 420 und 615 keV. Dass die von ELWYN *et al.* bestimmten Anregungsenergien systematisch kleiner sind, dürfte durch die leicht entstehenden systematischen Fehler in der elektronischen Zeitmessung bei der Flugzeitmethode zu erklären sein.



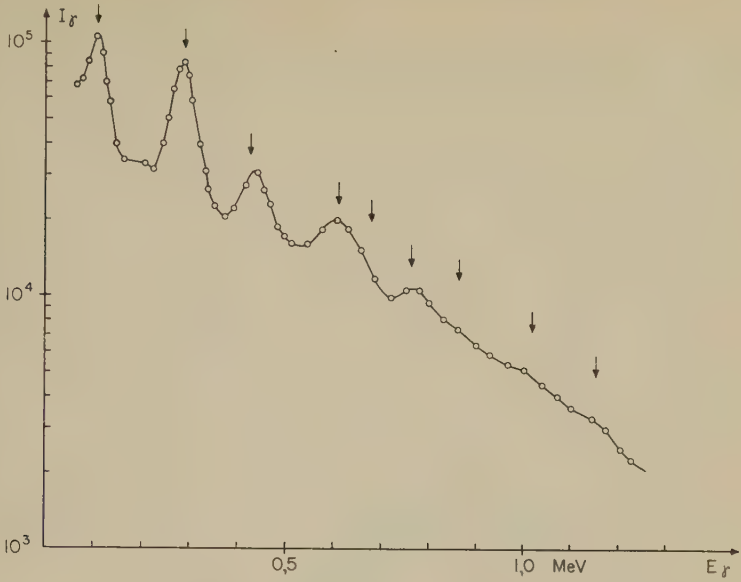


Fig. 13

$\gamma$ -Spektrum der Reaktion  $^{75}\text{As}(p, n)^{75}\text{Se}$ , aufgenommen mit dem Lochkristall. Die Pfeile bezeichnen die Energien, bei denen nach dem Niveauschema Spitzen zu erwarten sind.

Tabelle 8

Ergebnisse der Koinzidenzmessungen bei der Reaktion  $^{75}\text{As}(p, n)^{75}\text{Se}$

$\gamma$ -Linie keV	Koinzident mit keV
110	505, 640, 750?, 900
135	285, 440, 620?
285	135, 160?, 385, 440, 610?, 720?, 890
385	285?
420-440	110?*), 135, 285, 430
505	110, 510**)
615	110??, 285??
640	110
880	110, 285?

\*) Wahrscheinlich Koinzidenz mit dem Untergrund.

\*\*) Nur unter  $180^\circ$ ; Annihilationsstrahlung.

Da die 640 keV-Linie nur mit 110 keV in Koinzidenz ist, muss sie aus einem Niveau von 750 keV stammen. Auch die Niveaus von 860,

1030 und 1160 keV ergeben sich eindeutig aus den Koinzidenzmessungen. Die 750 keV-Linie kann aus drei Anteilen bestehen; sie ist so schwach, dass keine eindeutige Aussage möglich ist.

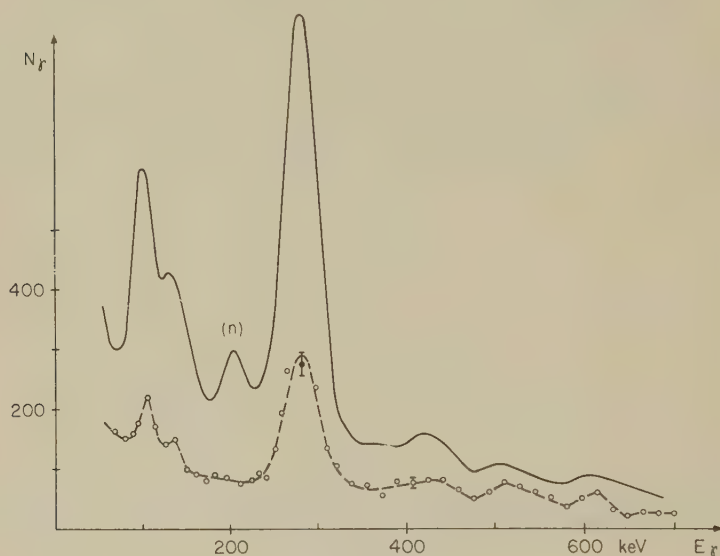


Fig. 14

$^{75}\text{As}(p,n)^{75}\text{Se}$ . Koinzidenzspektrum mit den Neutronen.

— — — Einzelspektrum. — — — Koinzidenzspektrum.

Die Intensitäten der meisten  $\gamma$ -Linien oberhalb von 300 keV mussten aus den Koinzidenzmessungen bestimmt werden, da im Einzelspektrum die einzelnen Photospitzen nicht aufgelöst werden können, oder aber das Verhältnis des Untergrundes zur Intensität in der Photospitze zu gross ist. Die Koinzidenzmessungen mussten jedoch aus Intensitätsgründen mit dicken Targets durchgeführt werden. Die relativen Intensitäten der stärkeren  $\gamma$ -Linien bei dicken und dünnen Targets sind um 10–20% voneinander verschieden. Die Intensitäten der schwächeren  $\gamma$ -Linien in Tabelle 9 können deshalb nur als grobe Abschätzungen betrachtet werden, deren Fehler bis zu einem Faktor 2 betragen kann.

### 5. $^{91}\text{Zr}(p,n)^{91}\text{Nb}$

Die Reaktionsschwelle ist nicht genau bekannt, liegt aber unterhalb von 1,8 MeV<sup>36)</sup>. Da  $^{91}\text{Zr}$  im natürlichen Zirkon nur zu 11,2% vorhanden ist, wurde eine Target aus angereichertem Zirkonoxyd  $\text{ZrO}_2$  (80%  $^{91}\text{Zr}$ )

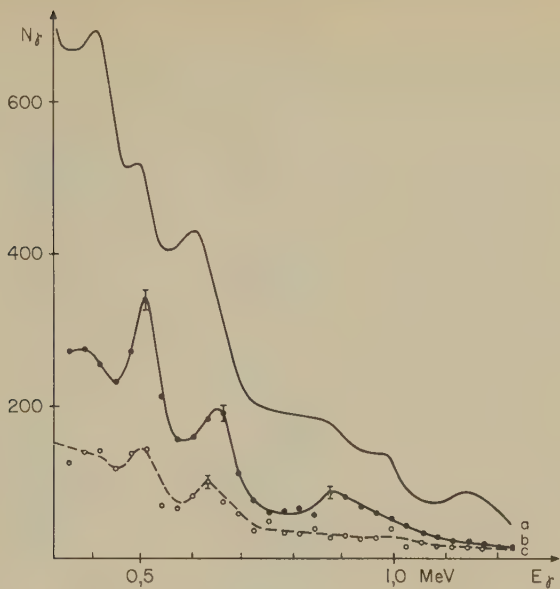


Fig. 15

Beispiel einer Koinzidenzmessung bei der Reaktion  $^{75}\text{As}(p,n)^{75}\text{Se}$ .  
Koinzidenzen mit 110 keV.

- a) Einzelpektrum.
- b) Koinzidenzspektrum; kein Absorber für 110-keV-Linie.
- c) Koinzidenzspektrum; Absorber für 110-keV-Linie 1 mm Sn.

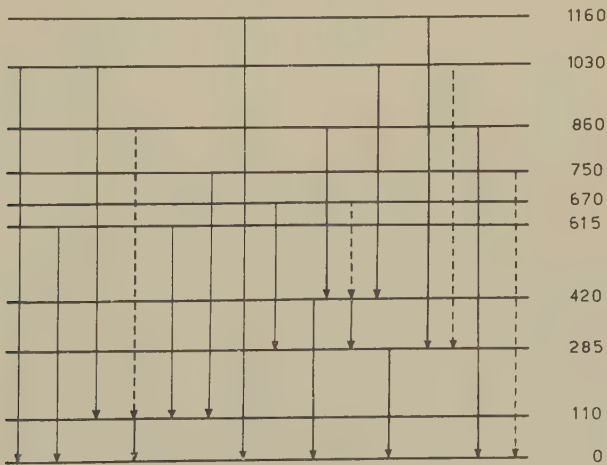


Fig. 16

Niveauschema von  $^{75}\text{Se}$

Tabelle 9

Intensitäten und Zuordnungen der einzelnen  $\gamma$ -Linien bei der Reaktion  
 $^{75}\text{As}(p, n)^{75}\text{Se}$

$\gamma$ -Linie keV	Übergang	Intensität mbarns
110	110-0	15,5
135	420-285	8,0
(160)	670-420	0,7
285	285-0	30
385	670-285	2*)
420	420-0	3
440	860-420	2*)
505	615-110	5,0
615	615-0	4,0
(610)	1030-420	0,3*)
640	750-110	4,5*)
(720)	1030-285	$\gtrsim 0,3^*)$
(750)	750-0	$\gtrsim 0,5$
(750)	860-110	$\gtrsim 0,5^*$
860	860-0	3
890	1160-285	0,5
900	1030-110	1,5*
1030	1030-0	5,8
1150	1150-0	4

\*) Intensität aus den Koinzidenzmessungen bestimmt.

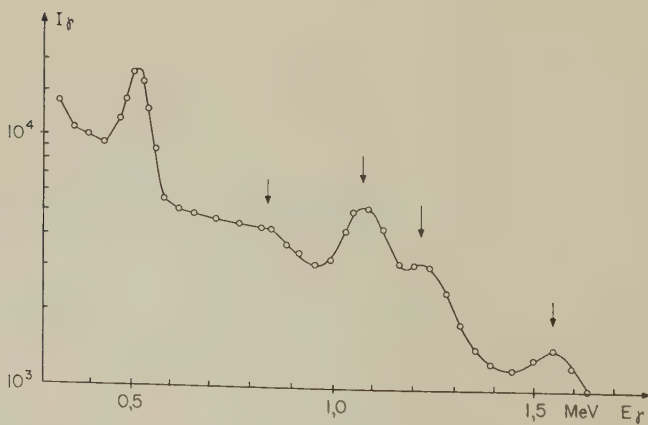


Fig. 17

$\gamma$ -Spektrum bei Bestrahlung einer angereicherten  $^{91}\text{ZrO}_2$ -Target mit 4 MeV-Protonen. Die Pfeile bezeichnen die der Reaktion  $^{91}\text{Zr}(p, n)^{91}\text{Nb}$  zugeordneten  $\gamma$ -Linien.

Tabelle 10

Vergleich der von verschiedenen Autoren gefundenen Niveaus in  $^{75}\text{Se}$ .  
Energien in MeV

$^{75}\text{As}(p,n)$ Schwellen- bestimmung <sup>4)</sup>	$^{75}\text{As}(p,n)$ Flugzeitbemessung <sup>30)</sup>	$^{75}\text{As}(p,n,\gamma)$ vorl. Arbeit
0,287	0,108	0,110
	0,268	0,285
	0,40	0,420
	0,57	0,615
		(0,670)
		0,750
		0,860
		1,03
		1,16

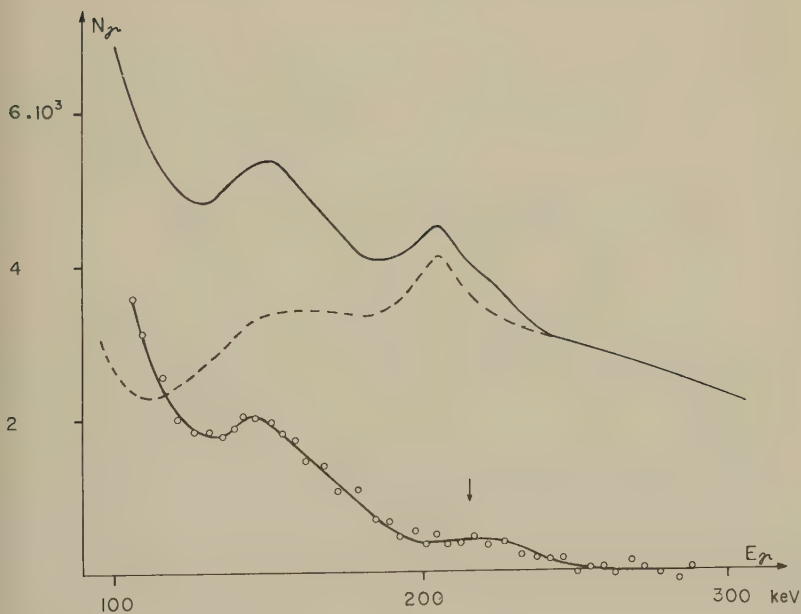


Fig. 18

$\gamma$ -Spektrum bei Bestrahlung einer  $^{91}\text{ZrO}_2$ -Target mit Protonen. Der Pfeil zeigt die Lage der 215-keV-Linie an.

— — — Spektrum ohne Absorber vor Kristall.

- - - Absorber 0,5 mm Pb + 0,5 mm Sn.

-o-o-o Differenz der beiden Spektren.

Die statistischen Fehler sind von der Grössenordnung der Kreise.

verwendet. Anfänglich in der Probe vorhandene Spuren von Fluor wurden durch Ausglühen des  $\text{ZrO}_2$ -Pulvers beseitigt. Die Target bestand aus 35 mg  $\text{ZrO}_2$ , das in einer Hochdruckpresse zu einer Pille von 6 mm Durchmesser verarbeitet wurde. Zu Kontrollzwecken wurden Targets aus natürlichem Zirkon in metallischer Form und als  $\text{ZrO}_2$  sowie  $\text{PbO}_2$  verwendet.

Tabelle 11 zeigt die Relativintensitäten der verschiedenen auftretenden  $\gamma$ -Linien und deren Zuordnung. Die Koinzidenzmessungen ergaben, dass nur die 850 keV-Linie und die 215 keV-Linie in Koinzidenz sind. Da ihre Summe  $1065 \pm 30$  keV beträgt, entspricht die 1070 keV-Linie höchstwahrscheinlich dem Cross-over.

Tabelle 11

Vergleich der relativen Intensitäten verschiedener Targets. Die Ausbeuten sind auf die gleiche Anzahl Protonen normiert.

Zr: Reaktion an einem Zirkonisotop ausser  $^{91}\text{Zr}(p, n)^{91}\text{Nb}$ .

$^{91}\text{Nb}$ : Reaktion  $^{91}\text{Zr}(p, n)^{91}\text{Nb}$ .

$\gamma$ -Linie keV	$\text{Zr}^{91}\text{O}_2$	Zr	$\text{ZrO}_2$	$\text{PbO}_2$	Zuordnung
88	$\sim 27$	$\sim 160$		0	Zr
156	8	50		0	Zr
215	2,5	0		0	$\text{Nb}^{91}$
300	0	20		0	Zr
435	24	0		10	0
511	40–100	50		$\geq 10$	$\beta^+$
630	$\sim 5$	25		0	Zr
850	40	$\leq 10$			$\text{Nb}^{91}$
870				$\sim 2$	Pb
1070	100	35	35	0	$\text{Nb}^{91}$
1210	55	33	34	0	$\text{Nb}^{91}$
1330	10	7			Zr ?
1540	18	4			$\text{Nb}^{91}$

Die Messungen an den Oxydtargets wurden durch eine je nach Bestrahlungsdauer stark variierende Annihilationslinie gestört. Diese stammt von zwei Aktivitäten, deren eine die Halbwertszeit von etwa einer Minute besitzt und wahrscheinlich vom  $\beta^+$ -Zerfall von  $^{17}\text{F}$  herrührt, während die zweite Halbwertszeit ca. 100 min. beträgt und der Reaktion  $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F} \xrightarrow{\beta^+} \text{O}^{18}$  zugeordnet wurde. Wegen dieses stark variierenden Untergrunds wurden für das natürliche Zirkonoxyd nur die Intensitäten der beiden  $\gamma$ -Linien von 1070 und 1210 keV bestimmt.

Die relativen Intensitäten aus verschiedenen Targets, die  $^{91}\text{Zr}$  enthalten (Tabelle 11), sind untereinander in guter Übereinstimmung, mit



einer einzigen Ausnahme: Während der relativen Intensitäten der 1070 keV-Linie und der 1210 keV-Linie ungefähr gleich sind im natürlichen Zirkon, ist die 1070 keV-Linie doppelt so stark im angereicherten Isotop. Es scheint wahrscheinlich, dass ein Teil der 1210 keV-Linie im natürlichen Zirkon von der Reaktion  $^{90}\text{Zr}(p, \gamma)^{91}\text{Nb}$  stammt.

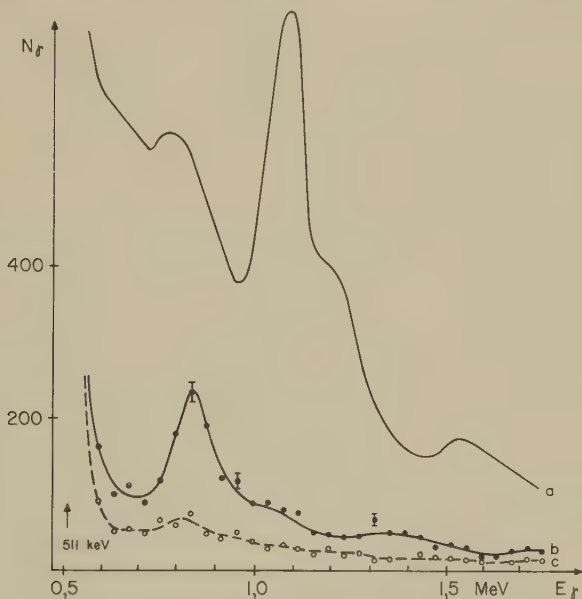


Fig. 19

Reaktion  $^{91}\text{Zr}(p, n)^{91}\text{Nb}$ . Koinzidenzspektrum mit 215 keV

- a) Einzelspektrum.
- b) Koinzidenzspektrum; kein Absorber für 215-keV-Linie.
- c) Koinzidenzspektrum; Absorber 1 mm Pb.

$^{91}\text{Nb}$  ist ein halbmagischer Kern, der einen isomeren Zustand bei 105 keV besitzt. Durch den Zerfall von  $^{91*}\text{Mo}$  werden Zustände von 1310 und 1640 keV angeregt, die in den isomeren Zustand zerfallen<sup>37) 38)</sup>. Dem entsprechen die  $\gamma$ -Linien von 1210 und 1540 keV. Die beiden Niveaus besitzen wahrscheinlich den Spin  $3/2^-$  und sind nach dem Schalenmodell durch die Protonenkonfiguration  $(p1/2)(g9/2)^2$  und  $(p3/2)^3(p1/2)^2(g9/2)^2$  zu beschreiben.

Der Energieunterschied zwischen der  $p1/2$ -Schale und der  $g9/2$ -Schale beträgt ca. 900 keV<sup>39)</sup>. Bei ungefähr 1 MeV Anregungsenergie sind deshalb die Zustände  $(g9/2)^3$  mit den Spins  $7/2+$  und  $9/2+$  zu erwarten; diese sind unter allen Zuständen dieser Konfiguration energetisch am meisten begünstigt. Es liegt nahe, die  $\gamma$ -Linien von 215, 850 und 1070 keV

als Übergänge zwischen zwei solchen angeregten Niveaus und dem Grundzustand zu betrachten. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass das 1070 keV-Niveau zum Unterschied vom 1310 keV-Niveau nicht durch die  $(p,\gamma)$ -Reaktion an  $^{90}\text{Zr}$  angeregt wird; sein Spin sollte deshalb  $\geq 5/2$  sein. Man gewinnt so das Niveauschema Figur 20.

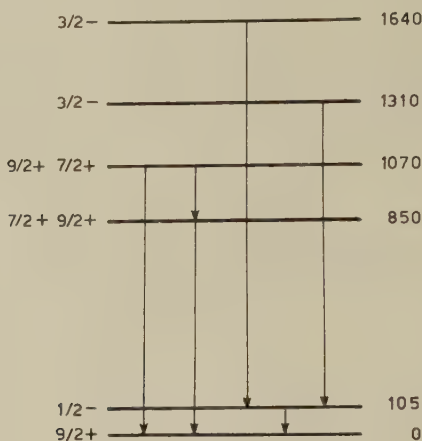


Fig. 20

Niveauschema von  $^{91}\text{Nb}$  mit den wahrscheinlichen Spinzusordnungen

## V. Vergleich mit dem statistischen Modell

### 1. Wahl der Transmissionskoeffizienten

Falls die Gültigkeit von Gl. (1) für die  $(p,n)$ -Reaktion angenommen wird, ist es prinzipiell möglich, aus den partiellen Wirkungsquerschnitten für die Anregung der einzelnen Niveaus im Endkern deren Spins und Paritäten zu bestimmen. Man braucht dazu aber ein Modell, um die Transmissionskoeffizienten für die Neutronen und Protonen berechnen zu können. Nach der klassischen Theorie der starken Absorption werden diese zu <sup>40) 41)</sup>

$$T_l = \frac{4 \varrho X |A_l|^{-2}}{X^2 + (2 \varrho X + \varrho^2 X^2 |A_l'|^2) |A_l|^{-2}} \approx \frac{4k}{K} |A_l|^{-2}. \quad (9)$$

Dabei bedeutet:

$$\begin{aligned} \varrho &= kR, & |A_l|^2 &= (F_l^2 + G_l^2)_{\varrho=kR}, \\ X &= KR, & |A_l'|^2 &= (F_l'^2 + G_l'^2)_{\varrho=kR}, \end{aligned} \quad (9')$$

wobei  $R$  der Kernradius,  $k$  und  $K$  die Wellenzahlen im Äusseren resp. im Inneren des Kerns, und  $F_l$  und  $G_l$  die regulären und irregulären

Lösungen der Wellengleichung mit dem Drehimpuls  $l$  ausserhalb des Kerns bedeuten. Bei der Ableitung wird vorausgesetzt, dass im Kerninneren nur eine einfallende Welle des Drehimpulses  $l$  vorhanden ist. Ausserdem wird ein scharfer Kernrand angenommen, an dem die innere und die äussere Wellenfunktion anzupassen sind. Beide Voraussetzungen sind sicher nicht sehr gut erfüllt, wie der Erfolg des optischen Modells mit schwacher Absorption zeigt, bei dem ein diffuser Kernrand angenommen werden muss, um die Experimente richtig zu beschreiben.

BEYSTER<sup>42)</sup> hat mit Hilfe eines optischen Potentials des Saxon-Woods-Typs

$$V(r) = \frac{V_0 (1 + i \xi)}{1 + \exp[(r - R)/a]} \quad (10)$$

ohne Spin-Bahn-Kopplungsterm die Transmissionskoeffizienten für Neutronen in Funktion der Neutronenenergie und des Atomgewichts berechnet. Die Parameter  $V_0$ ,  $\xi$ ,  $R$  und  $a$  wurden dabei dem elastischen differentiellen Streuwirkungsquerschnitt und dem totalen Reaktionswirkungsquerschnitt angepasst. Die Einführung eines Spin-Bahn-Kopplungsterms führt erfahrungsgemäss nur zu kleinen Korrekturen bei den differentiellen Streuwirkungsquerschnitten und beim totalen Reaktionswirkungsquerschnitt<sup>43)</sup>. Man kann deshalb annehmen, dass auch für die einzelnen partiellen Wirkungsquerschnitte ein solcher Term vernachlässigbar ist. Bei der Ableitung von Gl. (1) muss die Abwesenheit einer Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Spin des einfallenden oder herauskommenden Teilchens angenommen werden; nur auf diese Weise werden die Transmissionskoeffizienten  $T_l$  spinunabhängig.

Für Protonen existieren keine analogen Berechnungen. Bei den vorliegenden Messungen betrug die Protonenenergie ungefähr die Hälfte der Coulomb-Barriere. Die nach Gl. (9) berechneten Transmissionskoeffizienten werden ungefähr richtig sein, falls als Kernradius  $R' = R + a$  angenommen wird; dies entspricht im Bereich  $40 \leq A \leq 100$  ungefähr dem für Kernreaktionen üblicherweise angenommenen Wert von  $R' \approx 1,50 A^{1/3} \cdot 10^{-13}$  cm.

Die Verhältnisse  $T_l^p(E) : T_0^p(E)$  hängen viel weniger stark vom angenommenen Kernradius und von der Protonenenergie ab als die Absolutbeträge der Transmissionskoeffizienten. Ausserdem sind diese Verhältnisse fast unabhängig von der Wahl von  $X = KR'$ . Deshalb wurden die Verhältnisse der partiellen Wirkungsquerschnitte zum Vergleich mit der Theorie herangezogen. Dies hat auch den Vorteil, dass die experimentell bestimmten Werte mit kleineren Fehlern behaftet sind, denn die Ungenauigkeiten in der Protonenstromintegration und der Targetdickenbestimmung fallen weg. Ausserdem sind die aus der Theorie berechneten Verhältnisse der partiellen Wirkungsquerschnitte zweier Niveaus meist

innerhalb von 10–20% unabhängig von den Spinzuordnungen für die restlichen Niveaus im Endkern, was die Analyse sehr erleichtert. Allerdings sollte der Spin von einem angeregten Niveau bekannt sein, damit dessen partieller Wirkungsquerschnitt als Mass für die anderen benützt werden kann.

## 2. Vergleich der Messungen mit der Theorie

I.  $^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$ . FERGUSON und MORRISON<sup>44)</sup> haben die Anregungskurve für die beiden ersten angeregten Zustände in  $^{51}\text{Cr}$  bei der  $(p, n)$ -Reaktion gemessen: diese stimmt am besten mit der Spinzuordnung  $3/2^-$  für das erste und  $5/2^-$  für das zweite angeregte Niveau überein. Der Spin des Grundzustandes wird durch das Schalenmodell vorhergesagt und beträgt  $7/2^-$ .

Tabelle 12 zeigt den Vergleich der gemessenen mit den aus der Theorie berechneten Verhältnissen der partiellen Wirkungsquerschnitte. Eine weitere Aussage erhält man aus der Winkelkorrelationsmessung der  $\gamma$ - $p$ -Kaskade 324–1180 keV. Für verschiedene Spinzuordnungen ergeben sich aus der Theorie der Winkelkorrelation folgende Anisotropiekoeffizienten  $A_2$ :

$$\begin{array}{ll} \frac{3}{2} - \frac{3}{2} - \frac{7}{2} & -0,08 \leq A_2 \leq 0,14, \\ \frac{1}{2} - \frac{5}{2} - \frac{7}{2} & -0,51 \leq A_2 \leq 0,24, \\ \frac{3}{2} - \frac{5}{2} - \frac{7}{2} & -0,39 \leq A_2 \leq 0,82, \\ \frac{1}{2} - \frac{3}{2} - \frac{7}{2} & -0,14 \leq A_2 \leq 0,14, \\ \frac{5}{2} - \frac{5}{2} - \frac{7}{2} & -0,65 \leq A_2 \leq 0,46. \end{array}$$

Die einzigen sowohl mit dem Vergleich der Wirkungsquerschnitte als auch mit der Winkelkorrelationsmessung verträglichen Werte für die Spins der beiden Niveaus sind  $3/2$  und  $5/2$  für das 1500 keV-Niveau und  $5/2$  für das 1180 keV-Niveau. Dabei erscheint der Spin  $5/2$  für das 1500 keV-Niveau wahrscheinlicher, denn nach der Theorie ist

$$\sigma\left(1500, \frac{5}{2} -\right) : \sigma\left(1180, \frac{5}{2} -\right) \sim 0,8,$$

verglichen mit

$$\sigma\left(1500, \frac{3}{2} -\right) : \sigma\left(1180, \frac{5}{2} -\right) \sim 0,3.$$

Der experimentelle Wert beträgt  $\sim 1,0$ . Beide Zustände müssen die

gleiche Parität wie der Grundzustand haben, da solch grosse Anisotropien nur bei einer Mischung von Dipol- mit Quadrupolstrahlung auftreten.

Tabelle 12

Vergleich der relativen partiellen Wirkungsquerschnitte der Reaktion  $^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$  mit der Theorie. Totaler Wirkungsquerschnitt  $\sigma_t = 133$  mbarns

Niveau keV	$\sigma_{\text{exp}}$ mbarns	$\sigma_{\text{rel}}$	$\sigma_{\text{rel}}$ nach Theorie				Wahrscheinlicher Spin		
			$I$	$\sigma$	$I$	$\sigma$		$I$	$\sigma$
0	—	—	7/2–	440	7/2–	435	7/2–	420	7/2–
750	16,5	100	3/2–	100	3/2–	100	3/2–	100	3/2–, 5/2–?
1180	15,5	94	5/2–	180	3/2–	84	5/2–	179	5/2+
1360	8	49	3/2–	70	1/2–	71	3/2–	75	3/2–
1500	16	97	5/2–	135	5/2–	140	5/2–	137	3/2+
1560	6,5	39	3/2–	61	3/2–	63	1/2–	19	3/2–
									78
									69

Der experimentelle partielle Wirkungsquerschnitt für das 750 keV-Niveau ist grösser als der berechnete, falls sein Spin zu 3/2- angenommen wird. Die vorliegenden Messungen sprechen eher für einen Spin 5/2-.

II.  $^{59}\text{Co}(p, n)^{59}\text{Ni}$ . Nach dem Schalenmodell beträgt der Spin des Grundzustandes von  $^{59}\text{Ni}$  3/2-. Aus der Winkelverteilung der Protonen der  $(d, p)$ -Reaktion an  $^{58}\text{Ni}$  bestimmte PRATT<sup>22)</sup> die Spins des Grundzustandes sowie der angeregten Zustände von 330 und 1200 keV zu 3/2-, 7/2- und 7/2-. Die Übereinstimmung der Messresultate mit der Theorie ist jedoch nicht sehr befriedigend.

TRÜMPY<sup>45)</sup> fand bei der  $(n, \gamma)$ -Reaktion an  $^{58}\text{Ni}$  ein Niveau bei 450 keV; aus der Zirkularpolarisation der  $\gamma$ -Quanten bestimmte er dessen Spin zu 1/2-. Dieses Niveau kann nicht identisch sein mit dem bei der  $(p, n)$ -Reaktion angeregten, da dessen partieller Wirkungsquerschnitt nur durch den Spin 3/2 erklärt werden kann. Falls ein Niveau mit Spin 1/2- vorhanden ist, kann es bei der vorliegenden Messung gar nicht gefunden werden.

Um Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Wirkungsquerschnitten (Tabelle 13) zu erhalten, müssen zwei Niveaus bei 1300 keV angenommen werden. Es ist also nach den vorliegenden Messungen, zusammen mit dem Ergebnis von TRÜMPY<sup>45)</sup>, wahrscheinlich, dass sowohl bei 450 wie bei 1300 keV je zwei Niveaus vorhanden sind.

Zustände positiver Parität unterhalb von 1,5 MeV sind nach dem Schalenmodell unwahrscheinlich; die nächsten Zustände positiver Parität wären diejenigen der  $g9/2$ -Schale.



Tabelle 13

Vergleich der relativen partiellen Wirkungsquerschnitte der Reaktion  $^{59}\text{Co}(p,n)^{59}\text{Ni}$  mit der Theorie. Totaler Wirkungsquerschnitt  $\sigma_t = 118$  mbarns

Niveau keV	$\sigma_{\text{exp}}$ mbarns	$\sigma_{\text{rel}}$	$\sigma_{\text{rel}}$ nach Theorie						Wahrscheinlicher Spin
			<i>I</i>	$\sigma$	<i>I</i>	$\sigma$	<i>I</i>	$\sigma$	
0	—	—	3/2—	40	3/2—	43	3/2—	57	3/2—
330	31	100	7/2—	100	7/2—	100	7/2—	100	7/2—
450	6,5	21	1/2—	5	3/2—	20	3/2—	29	3/2—
880	13	42	5/2—	27	7/2—	50	9/2—	59	7/2— (5/2—, 9/2—)
1200	15	49	5/2—	27	7/2—	49	7/2+	86	7/2—
1300	12	39	7/2—	44	5/2—	23	9/2—	45	7/2—, 9/2—
1320	21	68	7/2—	44	7/2—	44	7/2—	47	7/2—, 9/2—

III.  $^{65}\text{Cu}(p,n)^{65}\text{Zn}$ . Aus der Literatur kann man nur sehr wenige Informationen über die Spins der Zustände in  $^{65}\text{Zn}$  entnehmen. Die Messungen von BERNSTEIN und LEWIS<sup>29)</sup> bestimmen die Multipolordnungen der untersten Übergänge. Aus der Winkelverteilung der Protonen bei der  $(d,p)$ -Reaktion an  $^{64}\text{Zn}$  konnten SHULL und ELWYN<sup>32)</sup> die Drehimpulse der eingefangenen Neutronen bestimmen. Die einzelnen Niveaus konnten jedoch nicht aufgelöst werden, so dass mehrere Bahndrehimpulse  $l$  für jede Winkelverteilung angenommen werden mussten:  $l = 1$  und 3 für die Niveaus bis 200 keV;  $l = 1$  und 4 oder 3 für die Niveaus von 750 und  $870 \pm 20$  keV;  $l = 2$  (?) für das Niveau von 1250 keV.

Nach dem  $ft$ -Wert des  $\beta^+$ -Zerfalles von  $^{65}\text{Zn}$  und anhand des Zerfallschemas ist der Spin 5/2— für den Grundzustand am wahrscheinlichsten. Nach dem Schalenmodell kämen die Spins 3/2— ( $p3/2$ ) und 5/2— ( $f5/2$ ) in Frage. Aus dem Vergleich mit den benachbarten  $u$ - $g$ -Kernen und nach dem Schalenmodell sind niedrig angeregte Zustände mit den Spins 1/2—, 3/2 und 5/2— zu erwarten.

Tabelle 14 zeigt den Vergleich der experimentellen Wirkungsquerschnitte mit den theoretischen Werten. Dass das Niveau von 870 keV doppelt ist, folgt sowohl aus seinem extrem grossen Wirkungsquerschnitt wie aus der Tatsache, dass beim  $\beta^+$ -Zerfall von  $^{65}\text{Ga}$  keine 880 keV-Linie auftritt.

Der erste angeregte Zustand von 54 keV hat einen sehr kleinen partiellen Wirkungsquerschnitt. Der Übergang in den Grundzustand ist ein wahrscheinlich reiner, elektrischer Quadrupol. Beide Tatsachen sind gut mit dem angenommenen Spin 1/2— verträglich. Die beiden Zustände von 119 und 209 keV können dann nur den Spin 3/2 haben, da nur so



alle Dipolübergänge möglich sind. Die Parität ist dem Schalenmodell entsprechend wahrscheinlich negativ.

Tabelle 14

Vergleich der partiellen Wirkungsquerschnitte bei der Reaktion  $^{65}\text{Cu}(p,n)^{65}\text{Zn}$  mit der Theorie. Totaler Wirkungsquerschnitt  $\sigma_t = 105$  mbarns

Niveau keV	$\sigma_{\text{exp}}$ mbarns	$\sigma_{\text{rel}}$	$\sigma_{\text{rel}}$ nach Theorie								Wahrscheinlicher Spin
			I	$\sigma$	I	$\sigma$	I	$\sigma$	I	$\sigma$	
0	—	—	3/2–	106	5/2–	107	5/2–	107	5/2–	107	(5/2–)
54	9	45	5/2–	116	1/2–	56	1/2–	57	1/2–	72	1/2–
119	20	100	3/2–	100	5/2–	100	5/2–	100	3/2–	100	3/2–
209	16	80	3/2–	95	3/2–	93	3/2–	94	7/2–	66	3/2–
760	11,5	68	3/2–	39	3/2–	39	3/2–	32	5/2+	42	3/2, 5/2
870	9,5	48					3/2–	32	3/2+	36	3/2, 5/2
880	8	40	3/2–	32	5/2–	31	5/2–	31	5/2–	31	3/2, 5/2
1060	4,5	26	1/2–	12	1/2–	12	3/2–	25	5/2–	23	3/2, 5/2
											(1/2, 7/2)
1250	5,5	28	3/2–	16	3/2–	17	5/2–	15	3/2–	20	3/2, 5/2

Die theoretischen Wirkungsquerschnitte sind fast gleich für die Spins 3/2 und 5/2 oder für 1/2 und 7/2. Die gemessenen partiellen Wirkungsquerschnitte für die angeregten Niveaus oberhalb von 700 keV sind alle mit der Annahme 3/2 oder 5/2 verträglich. Für das 1060 keV-Niveau käme auch 1/2 oder 7/2 in Frage. Über die Parität kann nichts ausgesagt werden.

IV.  $^{75}\text{As}(p,n)^{75}\text{Se}$ . Der Spin des Grundzustandes von  $^{75}\text{As}$  beträgt 3/2–. Es werden somit durch s-, p- und d-Protonen Niveaus im Compoundkern mit Spins  $J \leq 4$  angeregt.  $^{75}\text{Se}$  besitzt im Grundzustand den nach dem Schalenmodell anomalen Spin 5/2+; sein grosses positives Quadrupolmoment von  $Q = 1,1$  barns deutet auf eine starke Kopplung zwischen Protonen und Neutronen.

Der erste angeregte Zustand von 110 keV wird durch die (p,n)-Reaktion direkt oberhalb von seiner Schwelle nicht oder nur sehr schwach angeregt<sup>4)</sup>. Sein Spin beträgt deshalb mindestens 7/2. Es liegt nahe, diesen Zustand mit dem nach dem Schalenmodell zu erwartenden Grundzustand von 7/2+ oder 9/2+ zu identifizieren. Umgekehrt macht sich der zweite angeregte Zustand von 285 keV bei der Schwellenmethode stark bemerkbar; sein Spin ist deshalb wahrscheinlich 3/2 oder 5/2. Aus den Wirkungsquerschnitten kann nach Tabelle 15 nicht zwischen 3/2 und 5/2 unterschieden werden.

Bei jeder vernünftigen Annahme für die Spins der angeregten Zustände wird der experimentelle partielle Wirkungsquerschnitt für die Anregung des 285 keV-Niveaus zu gross. Es ist nicht ausgeschlossen, dass bis zu 20% der 285 keV-Linie der Reaktion  $^{75}\text{As}(p, p' \gamma) ^{75}\text{As}$  angehört; der Wert liegt also noch knapp innerhalb der Fehlergrenze.

Tabelle 15

Vergleich der relativen partiellen Wirkungsquerschnitte der Reaktion  $^{75}\text{As}(p, n) ^{75}\text{Se}$  mit der Theorie. Die Zahlen in den Klammern bei den experimentellen Werten sind unter der Annahme berechnet, dass 20% der 285 keV-Linie aus der Reaktion  $^{75}\text{As}(p, p' \gamma) ^{75}\text{As}$  stammen. Totaler Wirkungsquerschnitt  $\sigma_t = 78$  mbarns

Niveau keV	$\sigma_{\text{exp}}$ mbarns	$\sigma_{\text{rel}}$	$\sigma_{\text{rel}}$ nach Theorie						Wahrscheinlicher Spin
			<i>I</i>	$\sigma$	<i>I</i>	$\sigma$	<i>I</i>	$\sigma$	
0	—	—	5/2+	76	5/2+	100	5/2+	112	5/2+
110	4,5	24(35)	7/2+	38	9/2+	38	9/2+	37	9/2+ (7/2+)
285	19(13)	100(100)	3/2-	100	5/2-	100	5/2-	100	3/2-, 5/2-
420	8	42(62)	5/2-	88	3/2+	81	7/2-	62	3/2, 5/2, 7/2
615	9	47(70)	7/2-	54	5/2+	72	5/2+	81	3/2, 5/2, 7/2
670	2,5	13(19)	1/2-	51	1/2+	46	1/2-	56	1/2-?
750	5	26(38)	5/2+	86	7/2+	44	7/2+	44	7/2?
860	5	26(38)	5/2-	71	5/2-	75	7/2-	41	7/2?
1030	7,5	40(58)	5/2+	76	3/2+	61	5/2+	66	1/2, 3/2, 5/2, 7/2
1250	4,5	24(35)	3/2+	65	3/2-	68	3/2-	71	

Umgekehrt liegt der Fall beim Niveau von 670 keV, dessen partieller Wirkungsquerschnitt sehr klein ist. Auch wenn man annimmt, dass sein Spin 1/2- beträgt, wird der experimentelle Wert zu klein. Ein sehr grosser Spin für dieses Niveau scheint ausgeschlossen, da es über das 285 keV-Niveau zerfällt. Nach dem Schalenmodell und dem Vergleich mit den benachbarten Kernen ist der  $p1/2$ -Zustand ungefähr 0,5–0,7 oberhalb des schalenmodellmässigen Grundzustands 9/2+ zu erwarten. Deshalb wurde dem 670 keV-Niveau der Spin 1/2- zugeordnet.

### 3. Diskussion

Beim Vergleich der Theorie mit dem Experiment zeigt es sich, dass die berechneten Wirkungsquerschnitte fast unabhängig von der Parität des Endzustands sind. Figur 21 illustriert dies sehr deutlich; es wurde mit den Spins 1/2  $\pm$ , 3/2  $\pm$ , ... 9/2  $\pm$  bei gleicher Energie liegen. Die hier der ideale Fall einer  $(p, n)$ -Reaktion an einem Kern  $Z = 34$ ,  $A = 75$ , mit Targetspin  $I = 3/2-$  berechnet, bei dem im Endkern zehn Niveaus

Wirkungsquerschnitte sind innerhalb von 5% paritätsunabhängig. Auch mit dem Spin  $I'$  des Niveaus im Endkern variieren die partiellen Wirkungsquerschnitte nur langsam. Innerhalb der Messgenauigkeit von

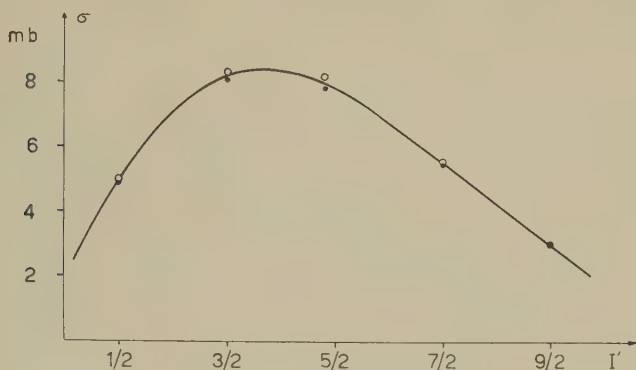


Fig. 21

Partieller Wirkungsquerschnitt in Funktion des Spins im Endkern. Targetkern  $Z = 34$ ,  $A = 75$ , Spin  $I = 3/2^-$ ; Protonenenergie 3,75 MeV, Neutronenenergie 2,0 MeV.

● negative } Parität des Zustands im Endkern  
○ positive }

10–20% ist es nicht möglich, zwischen  $I' = I$  und  $I' = I + 1$  zu entscheiden, falls die Neutronenenergie  $E_n \lesssim 1$  MeV ist. Der Grund dafür ist eine schwache Abhängigkeit der Verhältnisse der partiellen Wirkungsquerschnitte von der speziellen Wahl der Transmissionskoeffizienten  $T_l$  der Neutronen und Protonen; der wesentliche Term in Gl. (1) ist der statistische Faktor  $\varepsilon_{I'l}^I \varepsilon_{I'l'}^I (2J + 1)$ . Qualitativ wären die Ergebnisse von den Tabellen 12–15 nicht wesentlich verschieden, falls man  $T_l = T_0$  für  $l \leq 2$ ,  $T_l = 0$  für  $l > 2$  angenommen hätte.

Die Spinbestimmung aus den partiellen Wirkungsquerschnitten ist in der Tat zuverlässiger als es die vielen fraglichen Approximationen bei der Bestimmung der Transmissionskoeffizienten vermuten lassen. Andererseits ist es auch kaum möglich, Aussagen über die Richtigkeit der verschiedenen Approximationen zu machen, es sei denn, die Messgenauigkeit könnte um eine Größenordnung verbessert werden.

Mit zunehmender Anregungsenergie im Endkern, d. h. mit abnehmender Neutronenenergie, nehmen die experimentellen partiellen Wirkungsquerschnitte rasch ab. Die berechneten Werte zeigen systematische Abweichungen, indem sie teils rascher ( $^{56}\text{Zn}$ ), teils langsamer ( $^{75}\text{Se}$ ) abnehmen. Dies kann durch zwei Effekte erklärt werden:

1. Die Protonenenergie ist wegen der Targetdicke ungenau definiert, so dass über die Transmissionskoeffizienten gemittelt werden muss. Die

für die Koeffizientenbestimmung gewählte mittlere Protonenenergie ergibt ungefähr die richtigen Werte für grosse Neutronenenergien, wo die Transmissionskoeffizienten nur langsam und linear mit der Energie variieren. Bei kleineren Neutronenenergien werden die so berechneten Werte zu klein.

2. Die nach dem Modell der starken Absorption berechneten Transmissionskoeffizienten für Protonen berücksichtigen nicht die Resonanzen des optischen Potentials. Dadurch wird die relative Bevölkerung der Compoundkernniveaus in Funktion von deren Spin  $J$  etwas verfälscht. Da das optische Potential eine  $S$ -Resonanz für  $A = 68$  liefert, die von den Experimenten bestätigt wird<sup>48)</sup>, ist es verständlich, dass gerade Zn und As die grössten systematischen Abweichungen zeigen.

ALBERT<sup>49)</sup> hat mit dem IBM-Kode, den BJORKLUND und FERNBACH<sup>50)</sup> für die elastische Streuung aufgestellt hatten, die totalen  $(p, n)$ -Wirkungsquerschnitte in Funktion des Atomgewichts  $A$  und der Protonenenergie  $E_p$  berechnet. Der IBM-Kode beruht auf einem optischen Potential mit Oberflächenabsorption und Spin-Bahn-Kopplung:

$$U = V \varrho(r) + W q(r) + \frac{\hbar^2 \lambda}{m_\pi^2 c^2} \frac{V}{r} \frac{d\varrho}{dr}, \quad (11)$$

wo

$$\varrho(r) = [1 + \exp(r - R)/a]^{-1},$$

$$q(r) = \exp[-(r - R)^2/b^2], \quad (11')$$

$$R = r_0 A^{1/3}.$$

Bei einer Protonenenergie von 4 MeV betrugen die optimalen Parameter:

$$\begin{array}{ll} r_0 = 1,25 \cdot 10^{-13} \text{ cm} & V = 47 \text{ MeV} \\ a = 0,65 \cdot 10^{-13} \text{ cm} & W = 7,0 \text{ MeV} \\ b = 0,98 \cdot 10^{-13} \text{ cm} & (\lambda = 0,2) \end{array}$$

Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Werten, die aus den differentiellen Streuwirkungsquerschnitten und aus den Polarisationsmessungen erhalten wurden<sup>51)</sup>.

Figur 22 zeigt den Vergleich der von ALBERT erhaltenen totalen Wirkungsquerschnitte mit den nach dem Modell der starken Absorption berechneten, falls  $V_{s.a.} = 20 \text{ MeV}$  angenommen wird, was  $K \approx 10^{13} \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Die Übereinstimmung sowohl der beiden berechneten Kurven untereinander wie auch mit dem Experiment ist befriedigend. Dass man für das Modell der starken Absorption ein Potential im Kerninnern von  $V_{s.a.} \approx 1/2 V_{\text{opt}}$  einführen muss statt  $V_{s.a.} \approx V_{\text{opt}}$ , erscheint plausibel.

Am diffusen Kernrand, wo die Anpassung zwischen äusserer und innerer Wellenfunktion stattfindet, sieht das Proton wegen  $K a \approx 1$  einen Mittelwert zwischen dem Potential  $V_{\text{opt}}$  im Inneren und  $O$ , dem Potential ausserhalb des Kerns.

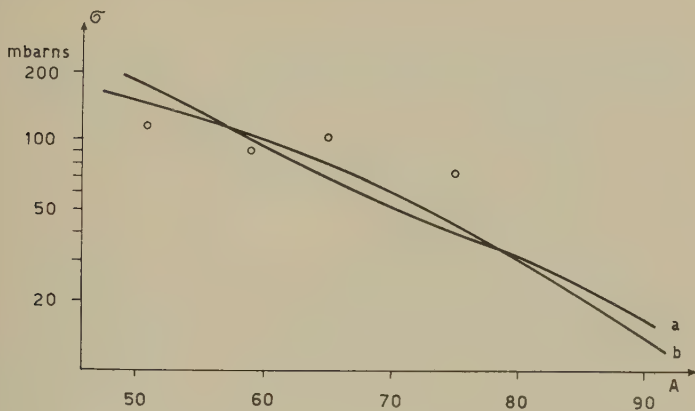


Fig. 22

Totale  $(p, n)$ -Wirkungsquerschnitte für 4 MeV-Protonen in Funktion des Atomgewichts

a) optisches Potential<sup>49)</sup>;      b) starke Absorption.

Die Kreise sind die experimentellen Werte, berechnet durch Summation über die partiellen Wirkungsquerschnitte; der partielle Wirkungsquerschnitt für den Grundzustand wurde an Hand der Tabellen 12–15 abgeschätzt.

Die finanziellen Mittel zur Durchführung dieser Arbeit wurden von der Kommission für Atomwissenschaft des Schweizerischen Nationalfonds zur Verfügung gestellt.

An dieser Stelle möchten wir Dr. H. Guhl für die Konstruktion und den Bau der elektronischen Apparatur danken. Die Herren P. Clavel, P. Jost und P. Sonderegger halfen bei den Messungen und Auswertungen tatkräftig mit; es sei ihnen dafür unser Dank ausgesprochen.

### Literaturverzeichnis

- <sup>1)</sup> P. L. ALLAN, Nucl. Phys. 10, 348 (1959).
- <sup>2)</sup> O. E. OVERSETH, R. A. PECK, Phys. Rev. 115, 993 (1959).
- <sup>3)</sup> J. W. BUTLER, K. L. DUNNING, R. O. BONDELID, Phys. Rev. 106, 1224.
- <sup>4)</sup> C. R. GOSETT, J. W. BUTLER, Phys. Rev. 113, 246 (1959).

- 5) R. M. BRUGGER, T. W. BONNER, J. B. MARION, *Phys. Rev.* **100**, 84 (1955).
- 6) J. B. MARION, R. A. CHAPMAN, *Phys. Rev.* **101**, 283 (1956).
- 7) B. LOBKOWICZ, P. MARMIER, *Helv. Phys. Acta* **32**, 266 (1959).
- 8) W. HAUSER, H. FESHBACH, *Phys. Rev.* **87**, 366 (1952).
- 9) H. H. HUGHES, Report Amsterdam Conf. 1956.
- 10) J. E. LYNN, *Nucl. Phys.* **11**, 646 (1959).
- 11) F. BECK, *Nucl. Phys.* **9**, 140 (1958).
- 12) R. G. MOORE, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 101 (1960).
- 13) M. FERENTZ, N. ROSENZWEIG, ANL-5324 (1955).
- 14) M. MARTIN, P. MARMIER, J. DE BOER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 435 (1958).
- 15) H. GUHL, Diss. ETH (1958).
- 16) D. MÄDER, R. MÜLLER, V. WINTERSTEIGER, *Helv. Phys. Acta* **27**, 3 (1954).
- 17) H. GUHL, B. LOBKOWICZ, P. MARMIER, *ZAMP* **10**, 430 (1959).
- 18) J. J. VAN LOEF, Diss. Utrecht (1955).
- 19) R. B. DAY, *Phys. Rev.* **102**, 767 (1956).
- 20) H. GUHL, B. LOBKOWICZ, P. MARMIER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 320 (1958).
- 21) P. H. STELSON, W. M. PRESTON, C. GOODMAN, *Phys. Rev.* **80**, 287 (1950).
- 22) W. W. PRATT, *Phys. Rev.* **95**, 1517 (1954).
- 23) B. B. KINSEY, G. A. BARTHOLOMEV, *Phys. Rev.* **80**, 287 (1950).
- 24) V. P. ADYASEVICH, L. V. GROSHAW, A. M. DEMIDOV, B. N. LUTSENKO, *J. Nucl. Energy II*, **3**, 325 (1956).
- 25) T. H. BRAID, *Phys. Rev.* **102**, 863 (1958).
- 26) J. W. BUTLER, C. R. GOSETT, *Phys. Rev.* **109**, 863 (1958).
- 27) C. H. PARIS, W. W. BUECHNER, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **3**, No. 1. (1958).
- 28) J. B. MARION, R. W. KAVANAGH, *Phys. Rev.* **104**, 107 (1956).
- 29) E. M. BERNSTEIN, H. W. LEWIS, *Phys. Rev.* **107**, 737 (1957).
- 30) A. J. ELWYN, H. H. LANDON, S. OLEKSA, G. N. GLASOE, *Phys. Rev.* **112**, 1200 (1958).
- 31) H. DANIEL, TH. MAYER-KUCKUK, *Z. Naturf.* **12a**, 363 (1958).
- 32) F. B. SHULL, A. J. ELWYN, *Phys. Rev.* **112**, 1667 (1958).
- 33) G. M. TEMMER, N. P. HEYDENBURG, *Phys. Rev.* **104**, 972 (1956).
- 34) F. I. BOLEY, E. H. THORNDIKE, A. T. MOFFET, *Phys. Rev.* **110**, 915 (1958).
- 35) B. MILMAN, G. AMSEL, M. C. LOYAU, *J. Phys. Rad.* **20**, 51 (1959).
- 36) K. WAY, R. W. KING, C. L. MCGINNIS, R. VAN LIESHOUT, *Nucl. Level Schemes* (1955).
- 37) F. R. SMITH, N. B. GOVE, R. W. HENRY, R. A. BECKER, *Phys. Rev.* **104**, 706 (1956).
- 38) J. D. PRENTICE, K. G. MCNEILL, *Phys. Rev.* **107**, 1041 (1957).
- 39) N. ZELDES, *Nucl. Phys.* **2**, 1 (1956).
- 40) J. M. BLATT, V. F. WEISSKOPF, *Theoretical Nuclear Physics* (John Wiley & Sons, Inc., New York 1952).
- 41) H. FESHBACH, M. M. SHAPIRO, V. F. WEISSKOPF, NYO-3077 (1953).
- 42) J. R. BEYSTER, La-2099 (1957).
- 43) H. S. KÖHLER, *Nucl. Phys.* **6**, 161 (1958).
- 44) A. T. G. FERGUSON, G. C. MORRISON, TID-7547, p. 178 (1957).
- 45) G. TRÜMPY, TID-7547, p. 274 (1957).
- 46) J. F. PERKINS, S. K. HAYNES, *Phys. Rev.* **92**, 687 (1953).
- 47) L. C. AAMODT, P. C. FLETCHER, *Phys. Rev.* **98**, 1224 (1955).
- 48) J. P. SCHIFFER, L. L. LEE, *Phys. Rev.* **109**, 2098 (1958).
- 49) R. D. ALBERT, *Phys. Rev.* **115**, 925 (1959).
- 50) F. BJORKLUND, S. FERNBACH, *Phys. Rev.* **109**, 1295 (1958).
- 51) J. SALADIN und P. MARMIER, *Helv. Phys. Acta* **33**, 299 (1960).



# Einfluss des Paramagnetismus auf die Richtungskorrelation (Messung magnetischer Kernmomente von $\text{Dy}^{160}$ und $\text{Er}^{166}$ )

von **W. Kündig**

Physikalisches Institut der ETH, Zürich\*)

(18. VIII. 1960)

*Summary.* Angular correlation investigations have been undertaken in order to elucidate the influence of extranuclear fields. It is shown that for the  $\gamma$ - $\gamma$ -cascades of  $\text{Dy}^{160}$  and  $\text{Er}^{166}$ , most of the observed attenuation effects can be explained by magnetic interaction of the electron shell with the magnetic dipole moment of the nucleus. A method for determination of nuclear moments in paramagnetic materials is described. Experimental results indicate that the magnetic field  $H_0$  which influences the nuclear spin precession is the external field  $H_{\text{ext}}$ , modified by a paramagnetic correction factor:  $H_0 = H_{\text{ext}} \cdot (1 + C'/(T - \Theta))$ . The  $g$ -factors of the first rotational state of two even-even nuclei have been measured; for  $\text{Dy}^{160}$ ,  $g_N = 0,46 \pm 0,05$  and for  $\text{Er}^{166}$ ,  $g_N = 0,36 \pm 0,06$ . The  $\gamma$ - $\gamma$ -angular correlation behaviour on reversal of the magnetisation of ferromagnetic Tb has been investigated. Thence the mean life of the first vibrational state of its decay product,  $\text{Dy}^{160}$  was determined as  $\tau_N = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$  sec.

## I. Einleitung

In den letzten Jahren hat sich ein umfangreiches experimentelles Material über Kernniveaux angehäuft, aus dessen Analyse man versucht, Aufschluss über die Kernstruktur zu erhalten. In Ermangelung einer allgemeinen Theorie der Atomkerne beschränkt man sich darauf, Kernmodelle zu entwickeln, welche für gewisse Gruppen von Kernen eine teilweise Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Daten zeigen.

Um die Brauchbarkeit der Kernmodelle zu diskutieren, müssen alle Kerneigenschaften, die sich aus den Modellen berechnen lassen, mit den Experimenten verglichen werden. Hier zeigen sich nun grosse Lücken. Zwar ist die Zahl der gemessenen Grössen gewaltig, aber nur in wenigen Fällen sind von einer zusammenhängenden Gruppe von Kernniveaux

---

\*) Ab September 1960: Department of Physics, Purdue University, Lafayette, Indiana.

alle Daten bekannt. Z. B. wurden erst wenige Messungen von magnetischen Kernmomenten von gerade-gerade Kernen ausgeführt. Im Bereich der stark deformierten Kerne sind Messungen von magnetischen Momenten besonders von Interesse. In erster Näherung erwartet man für die  $g$ -Faktoren der kollektiven Bewegung einen Wert von  $Z/A \sim 0,4^1)$ . Abweichungen von diesem Wert geben Aufschluss über feinere Fragen der Kernstruktur<sup>2)</sup>. Eine Analyse der gemessenen magnetischen Momente deformierter Kerne scheint Abweichungen vom  $Z/A$ -Gesetz zu zeigen<sup>3)</sup>. Die Messung von magnetischen Momenten von  $g$ - $g$ -Kernen im Bereich der stark deformierten seltenen Erden ist in diesem Zusammenhang von Bedeutung.

Magnetische Momente von angeregten Kernzuständen können mit Hilfe der Methoden der Richtungskorrelation bestimmt werden. In einem Magnetfeld präzediert das magnetische Moment des Zwischenzustandes mit der Larmorfrequenz um die Feldachse und verursacht dadurch eine Änderung der Winkelverteilung zwischen der Emissionsrichtung des zweiten  $\gamma$ -Quants bezüglich der Richtung des ersten Quants. Bei bekanntem Magnetfeld und bekannter Lebensdauer des Zwischenzustandes kann aus dieser Änderung auf das gyromagnetische Verhältnis des Korns geschlossen werden.

Eine Schwierigkeit tritt dann auf, wenn die Richtungskorrelation nicht nur durch das angelegte Magnetfeld, sondern noch durch andere Wechselwirkungen beeinflusst wird. Als solche kommen die Quadrupolwechselwirkung und die paramagnetische Wechselwirkung in Frage. Sind derartige Störungen vorhanden, so kann das magnetische Moment nach der skizzierten Methode nur dann bestimmt werden, wenn Art und Grösse der störenden Einflüsse bekannt sind. Bis heute konnte jedoch in der Richtungskorrelation die theoretisch erwartete<sup>4) 5)</sup> paramagnetische Wechselwirkung noch nie eindeutig nachgewiesen werden.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Kernmoment und der Elektronenhülle.

In einem ersten Teil wird der Einfluss des Paramagnetismus auf die Richtungskorrelation untersucht. Zu diesem Zweck wird die Winkelverteilung in Abhängigkeit von der chemischen Bindung und von der Temperatur an den beiden für solche Versuche geeigneten Isotopen  $\text{Dy}^{160}$  und  $\text{Er}^{166}$  gemessen. Ein Entkopplungsexperiment soll weiter Auskunft geben über den speziellen Mechanismus der Wechselwirkung.

Im zweiten Teil werden die magnetischen Momente des ersten Rotationsniveaus der beiden Kerne  $\text{Dy}^{160}$  und  $\text{Er}^{166}$  bestimmt. Der Paramagnetismus äussert sich dadurch, dass das Magnetfeld  $H_0$  am Kernort einem dem Curie-Weiss-Gesetz analogen Gesetz gehorcht. Die Beeinflussung der Richtungskorrelation durch ein Magnetfeld hat infolge-

dessen eine bekannte Temperaturabhängigkeit. Aus den Korrelationsmessungen bei verschiedenen Temperaturen in einem konstanten äusseren Feld lässt sich der wahre  $g$ -Faktor des Kerns bestimmen.

In einem dritten Teil soll das Magnetfeld  $H(0)$  der Elektronenhülle am Kernort eines ferromagnetischen Stoffes direkt zur magnetischen Beeinflussung von Kernzuständen benützt werden. Die  $\gamma$ - $\gamma$ -Richtungskorrelation in einem durch ein äusseres Magnetfeld gesättigten Ferromagneten hängt vom Produkt  $H(0) g_N \tau_N$  ab. Dabei bedeutet  $g_N$  den  $g$ -Faktor und  $\tau_N$  die Lebensdauer des Kerns im mittleren Niveau (Fig. 1). Das Magnetfeld  $H(0)$  lässt sich aus der Elektronenkonfiguration berechnen, so dass aus einer solchen Messung das Produkt  $g_N \tau_N$  bestimmt werden kann. Dies gestattet es, bei Kenntnis der Lebensdauer den  $g$ -Faktor oder bei Kenntnis des  $g$ -Faktors die Lebensdauer zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe dieser Methode die Lebensdauer des ersten Vibrationsniveaus von  $Dy^{160}$  bestimmt.

## II. Die $\gamma$ - $\gamma$ -Richtungskorrelation und ihre möglichen Störungen

### A. Theorie

1. *Die ungestörte Richtungskorrelation.* In der  $\gamma$ - $\gamma$ -Richtungskorrelation werden Atomkerne untersucht, die durch zwei sukzessive  $\gamma$ -Quanten von einem Ausgangszustand  $A$  über einen Zwischenzustand  $B$  in den Grundzustand  $C$  zerfallen (Fig. 1). Misst man die Winkelverteilung des zweiten  $\gamma$ -Quants in Bezug auf die Emissionsrichtung des ersten Quants, so gilt für die Wahrscheinlichkeit  $W(\Theta)$ , dafür, dass die beiden Quanten miteinander einen Winkel  $\Theta$  bilden:

$$W(\Theta) = \sum_k A_k P_k(\cos \Theta), \quad (1)$$

wobei  $k = 0, 2, 4, \dots$ ,  $k_{\max} = \text{Min}(2 I_B, 2 L_1, 2 L_2)$ ;

$P_k(\cos \Theta)$  sind die Legendreschen Polynome. Die Koeffizienten  $A_k$  hängen einerseits ab von den Spins  $I_A, I_B, I_C$  der drei beteiligten Kernniveaux, anderseits von den Multipolordnungen  $L_1, L_2$  bzw. von den Mischungsverhältnissen der beiden  $\gamma$ -Übergänge. Wegen der Paritätserhaltung beim  $\gamma$ -Zerfall enthält  $W(\Theta)$  nur Summanden mit geradem  $k$ .

2. *Die beeinflusste Richtungskorrelation.* Wenn ein Atomkern nach Emission des ersten  $\gamma$ -Quants infolge seiner elektrischen und magnetischen Momente mit der Umgebung in Wechselwirkung tritt, ändert sich die Richtung des Kernspins bevor das zweite  $\gamma$ -Quant emittiert wird. Klassisch ausgedrückt führt der Kernspin eine Präzessionsbewegung aus.

Dadurch wird die Anisotropie der Winkelverteilung teilweise zerstört. Diese Störung kann durch Einführung von Schwächungsfaktoren  $G_k$  in Gleichung 1 beschrieben werden<sup>4) 5)</sup>.

$$W(\Theta) = \sum_k A_k G_k P_k(\cos \Theta). \quad (2)$$

Wird in der Richtungskorrelation eine Schwächung der Anisotropie beobachtet, so muss im allgemeinen mit einer Überlagerung von verschiedenen Wechselwirkungen gerechnet werden. Explizite Formeln für diesen allgemeinen Fall sind kompliziert und unübersichtlich. Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen kann aber in den meisten Fällen erreicht werden, dass keine Schwächung, oder nur eine solche von bekanntem Typus eingeht. In dieser Arbeit werden folgende Wechselwirkungen untersucht:

#### a) Quadrupolwechselwirkung in polykristallinen Pulverquellen

Die Schwächungsfaktoren hängen von folgenden Parametern ab<sup>5)</sup>: dem Quadrupolmoment  $Q_N$  des Kerns, dem elektrischen Feldgradienten  $(\partial E/\partial z)$  des Kristallfeldes am Kernort, der Lebensdauer  $\tau_N$  des Kerns im mittleren Niveau und dem Kernspin  $I_B$ . Der elektrische Feldgradient variiert zeitlich entsprechend der Temperaturbewegung des Gitters. Die Frequenzen der Temperaturbewegung sind gross gegenüber  $1/\tau_N$ , so dass der zeitliche Mittelwert des Feldgradienten in die Störung der Richtungskorrelation eingeht. Dieser Mittelwert ist unabhängig von der Amplitude und der Frequenz der Temperaturbewegung. Somit ist die Beeinflussung der Richtungskorrelation durch Quadrupolwechselwirkung in einem Kristall in erster Näherung temperaturunabhängig.

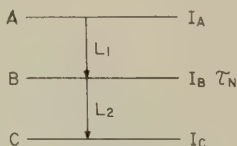


Fig. 1.

Zerfallsschema eines Kerns

Der Kern zerfällt von einem Ausgangszustand  $A$  über ein Zwischenniveau  $B$  in den Grundzustand  $C$ .  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$  sind die Spins der drei beteiligten Niveaux.  $\tau_N$  ist die Lebensdauer des mittleren Zustandes.  $L_1$ ,  $L_2$  bedeuten die Drehimpulse der in der Richtungskorrelation beobachteten  $\gamma$ -Strahlen.

Im Grenzfall starker Quadrupolstörung verschwinden die Schwächungsfaktoren nicht, sondern streben einem endlichen Grenzwert zu, was in der englischen Literatur als «hard core» bezeichnet wird. Dieser Grenzwert

ist im allgemeinen nicht, wie in der Literatur oft angegeben,  $G_k = (2k + 1)^{-1}$ , sondern hängt vom Spin  $I_B$  und der Kristallsymmetrie ab. Der Wert  $G_k = (2k + 1)^{-1}$  gilt nur für Kerne mit halbzahligem Spin  $I_B$  in axialsymmetrischen Kristallfeldern.

### b) Quadrupolwechselwirkung in Flüssigkeiten

Eine Flüssigkeit besitzt in jedem Augenblick ähnlich einem Kristall eine lokale Konfiguration mit einem elektrischen Feldgradienten  $(\partial E / \partial z)$ . Diese lokale Konfiguration ändert sich infolge der Brownschen Bewegung kontinuierlich in zufälliger Weise. Die Änderungsgeschwindigkeit kann durch eine Korrelationszeit  $\tau_c$  beschrieben werden<sup>7)</sup>. Die von der Aufenthaltzeit  $t$  des Korns im mittleren Zustand abhängende differentielle Winkelverteilung wird nun:

$$W(\Theta, t) = \sum_k A_k G_k(t) P_k(\cos \Theta) \quad (3)$$

mit den Schwächungsfaktoren

$$G_k(t) = e^{-\lambda_k t}. \quad (4)$$

Die die Wechselwirkung beschreibende Relaxationskonstante ist wie folgt definiert:

$$\lambda_k = \frac{3}{80} \tau_c \left( \frac{e Q_N}{\hbar} \right)^2 \left\langle \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right)^2 \right\rangle \frac{k(k+1) [4 I_B(I_B+1) - k(k+1) - 1]}{I_B^2 (2 I_B - 1)^2}.$$

Wird wie in dieser Arbeit nur die integrale Korrelation gemessen, was bedeutet, dass die Auflösungszeit  $\tau_R$  der Koinzidenzanordnung gross ist gegenüber der Lebensdauer  $\tau_N$  des Korns, muss  $G_k(t)$  über die Zeit  $t$  integriert werden.

$$G_k = \frac{1}{\tau_N} \int_0^{\infty} e^{-t/\tau_N} G_k(t) dt = (1 + \lambda_k \tau_N)^{-1}. \quad (5)$$

Die Korrelationszeit  $\tau_c$  der Flüssigkeit ist proportional der Zähigkeit<sup>7)</sup>.

### c) Paramagnetische Wechselwirkung am freien Atom

Die magnetische Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronenhülle kann durch das von den nicht abgeschlossenen Elektronenschalen am Kernort erzeugte Magnetfeld  $H(0)$  beschrieben werden. Das Magnetfeld  $H(0)$  bewirkt eine Larmorpräzession des magnetischen Kernmomentes  $\mu$ . Da  $H(0)$  alle Richtungen im Raum besetzen kann, beobachtet man nicht eine Winkelverschiebung der Emissionswahrscheinlich-



keit des zweiten Quants in bezug auf die Emissionsrichtung des ersten Quants, sondern eine Verkleinerung der Anisotropie. Nach ALDER<sup>4)</sup> lassen sich die integralen Schwächungsfaktoren  $G_k$  ( $\tau_R \gg \tau_N$ ) für diese Art der Wechselwirkung schreiben als:

$$G_k = \sum_{FF'} \frac{(2F+1)(2F'+1) [W(I_B J k F/F' I_B)]^2}{1 + (\omega_{FF'} \tau_N)^2}. \quad (6)$$

Darin bedeuten  $J$  der Spin der Elektronenhülle,  $I_B$  der Kernspin und  $F$  der Gesamtdrehimpuls des Atoms, d. h.  $F = J + I_B$ .  $W(I_B J k F/F' I_B)$  ist der von den Spins abhängige Racah-Koeffizient.  $\omega_{FF'}$  ist die Hyperfeinaufspaltung und berechnet sich nach KOPFERMANN<sup>6)</sup> aus den  $A$ -Faktoren:

$$\omega_{FF'} = \frac{1}{2\hbar} A [F(F+1) - F'(F'+1)]. \quad (7)$$

Für  $\omega_{FF'} \tau_N \gg 1$  erhält man eine Minimalkorrelation mit den Schwächungsfaktoren:

$$G_{k_{\min.}} = \sum_F (2F+1)^2 [W(I_B J k F/F I_B)]^2. \quad (8)$$

#### d) Paramagnetische Wechselwirkung beim gebundenen Atom

Formel (6) ist nur unter der Voraussetzung gültig, dass die Elektronenhülle während der Lebensdauer  $\tau_N$  stationär bleibt. In einem Festkörper oder in einer Flüssigkeit bewirken jedoch die Spin-Spin- und die Spin-Gitter-Wechselwirkung, dass der Spin der Elektronenhülle und damit  $H(0)$  fortwährend die Richtung ändert. Die Änderungsgeschwindigkeit kann durch eine Relaxationszeit  $\tau_J$  beschrieben werden<sup>5)</sup>. Die Schwächungsfaktoren  $G_k$  berechnen sich nach ABRAGAM und POUND<sup>5)</sup>:

$$G_k = (1 + \lambda'_k \tau_N)^{-1} \quad (9)$$

Die paramagnetische Relaxationskonstante beträgt:

$$\lambda'_k = \frac{2}{3} \tau_J \omega_{IJ}^2 I_B (I_B + 1) J(J+1) [1 - (2I_B + 1) W(I_B 1 k I_B/I_B I_B)]$$

$$\text{mit } \omega_{IJ} = g_N \mu_N H(0) \frac{1}{\hbar}.$$

$\mu_N$  bedeutet das Kernmagneton.  $\omega_{IJ}$  ist analog einer Larmorfrequenz des magnetischen Kernmomentes  $\mu$  im Magnetfeld  $H(0)$  der Elektronenhülle.



### B. Die untersuchten Kerne $Dy^{160}$ und $Er^{166}$

Um das in der Einleitung umschriebene Ziel zu erreichen, wurden die beiden Isotope  $Dy^{160}$  und  $Er^{166}$  untersucht. Die Gründe dieser Wahl sind die folgenden:

1. Dy und Er, wie auch die verwendeten Ausgangselemente Tb und Ho, zeigen von allen Elementen den stärksten Paramagnetismus<sup>8)</sup> (Fig. 2). Der Paramagnetismus der seltenen Erden entsteht durch die unaufgefüllte 4 *f*-Schale. Der Radius  $r_e$  der 4 *f*-Schale ist verglichen mit dem Atomradius sehr klein. Da das Magnetfeld  $H(0)$  am Kernort proportional  $r_e^{-3}$  ist, wird  $H(0)$  für die seltenen Erden ausserordentlich gross, was eine starke paramagnetische Beeinflussung erwarten lässt. Z. B. beträgt  $H(0)$  für Tb  $6 \cdot 10^6$  Oersted<sup>9) 10)</sup>. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass  $H(0)$  auch von der Elektronenkonfiguration abhängt. So zeigt z. B. das Nachbar-element Gd einen starken Paramagnetismus. Das Magnetfeld  $H(0)$  verschwindet jedoch, infolge seiner Konfiguration  $^8S_{7/2}$ <sup>11)</sup>.

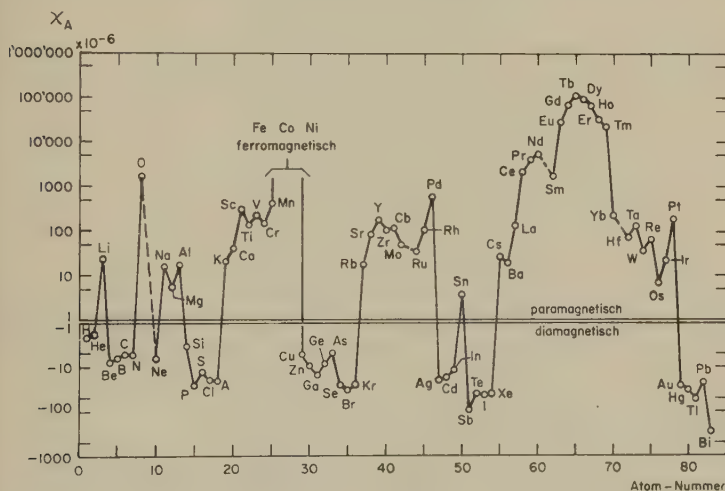


Fig. 2.

Atom-Suszeptibilität  $\chi_A$  der Elemente bei 300° K

Die Figur zeigt deutlich, dass die seltenen Erden von allen Elementen den stärksten Paramagnetismus aufweisen. An der Spitze der Kurve stehen die vier untersuchten Elemente Tb, Dy, Ho und Er. Das stark paramagnetische Nachbar-element Gd eignet sich für die beschriebenen Versuche nicht, da das Magnetfeld  $H(0)$  der Elektronenhülle am Kernort verschwindet.

2. Tb, Dy, Ho und Er werden bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch<sup>12)</sup>. In einem durch ein angelegtes Magnetfeld gesättigten Ferromagneten steht am Kernort ein bezüglich Grösse und Richtung definiertes Feld

zur Verfügung, das durch seine Wechselwirkung mit dem Kern Aussagen über die Kopplung Hülle-Kern zulässt.

3. Die Zerfallsschemen beider Isotope sind gut bekannt<sup>13-19</sup>,<sup>20-22</sup>) (Fig. 3 und 4), weshalb sich Störeinflüsse durch Quadrupolwechselwirkung und paramagnetische Wechselwirkung eindeutig bestimmen lassen. Die bekannte Lebensdauer des ersten Rotationsniveaus der beiden Kerne wird es gestatten, die magnetischen Momente dieser Zustände zu bestimmen.

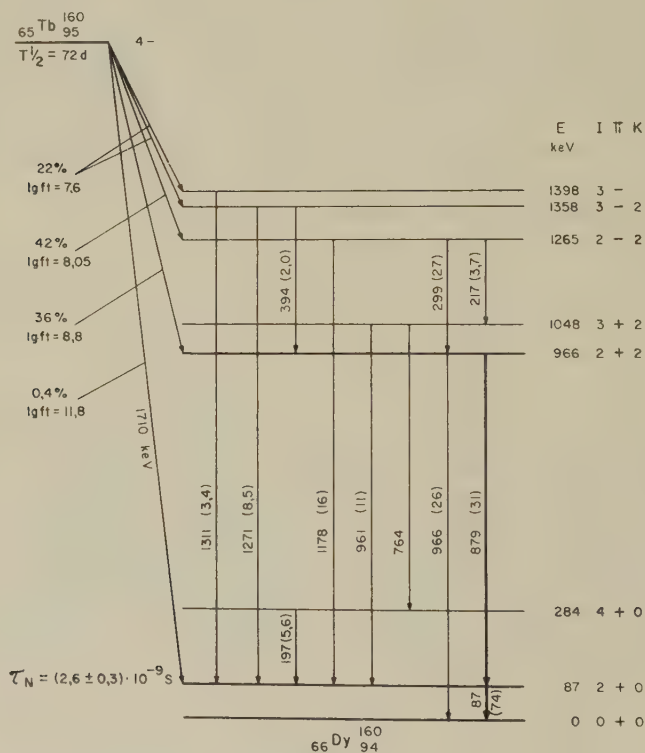


Fig. 3.

Zerfallsschema von  $\text{Tb}^{160}$ 

Die untersuchte  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade ist durch kräftige Pfeile markiert. Die eingeklammerten Werte entsprechen den relativen Intensitäten der Übergänge. Dieses Schema wurde aus verschiedenen Arbeiten zusammengestellt<sup>13-19</sup>).

Zudem wurden  $g$ - $g$ -Kerne gewählt, da magnetische Momente dieser Kerne noch sehr schlecht bekannt sind. Die üblichen Resonanzmethoden zur Bestimmung der magnetischen Momente lassen sich nur auf Grundzustände anwenden, und alle  $g$ - $g$ -Kerne haben im Grundzustand Spin 0

und damit kein magnetisches Moment. Die Richtungskorrelation ist bis heute die einzige Methode, welche gestattet, magnetische Momente von  $g$ - $g$ -Kernen zu bestimmen.

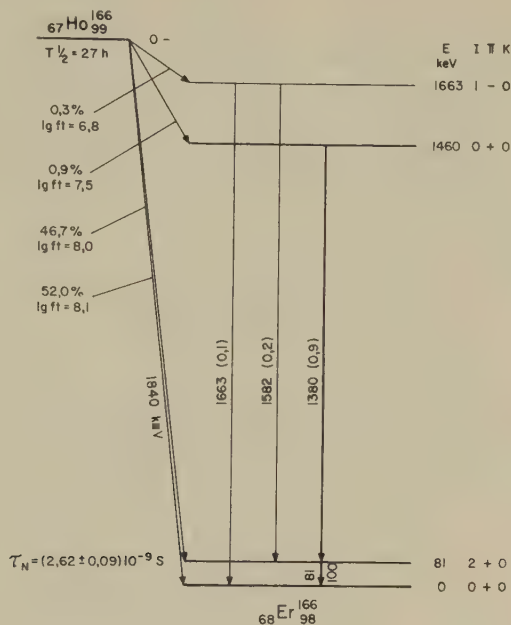


Fig. 4.

Zerfallsschema von Ho<sup>166</sup>

Die durch kräftige Pfeile markierten Übergänge entsprechen der untersuchten  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade. Dieses Schema wurde von MARKLUND *et al.*<sup>22)</sup> übernommen.

## C. Apparatur

Sämtliche Messungen wurden mit der in Figur 5 und 6 im Blockschema dargestellten Apparatur durchgeführt. Als Detektoren dienten  $1\frac{1}{2}'' \times 1\frac{1}{2}''$  NaI(Tl)-Kristalle, welche auf der Kathode von Photomultipliern EMI 6097 gekittet waren. Die Energieauflösung der  $\gamma$ -Szintillationsdetektoren wurde in den meisten Experimenten durch Verwendung von Absorbern erhöht. Als Verstärker und Impulsanalysatoren sind konventionelle Apparate der Nuclear Enterprises (NE 5202, NE 5103) verwendet worden. Zur Verkürzung der Messzeiten wurden mit beiden Detektoren die beiden  $\gamma$ -Linien  $L_1$  und  $L_2$  (Fig. 1) gemessen und in zwei Koinzidenzkreisen die Koinzidenzen  $L_1 L_2$  und  $L_2 L_1$  registriert.

Die Apparatur läuft für sämtliche in der Richtungskorrelation vorkommenden Messungen vollautomatisch: Eine Schaltuhr gibt nach

wählbaren Zeitintervallen Steuerimpulse, welche die verschiedenen Einheiten der Automatik steuern. Die Registrierung der Einzelimpulse wie auch der Koinzidenzimpulse erfolgt nach jedem Messintervall auf einem Schreiber (IBM-Output-Writer zusammen mit dekadischen Zählmagneten ZM 53). Parallel diesem Schreiber werden die Impulse auf Zählwerken getrennt für die verschiedenen Winkelpositionen aufsummiert. Der bewegliche Detektor kann, von der Schaltuhr gesteuert, in die richtige Winkelposition gebracht werden. Mit der Magnetautomatik und einer Stromstabilisierung können in verschiedenen Magneten Magnetfelder in wählbarer Reihenfolge von beliebiger Polarität hergestellt werden.

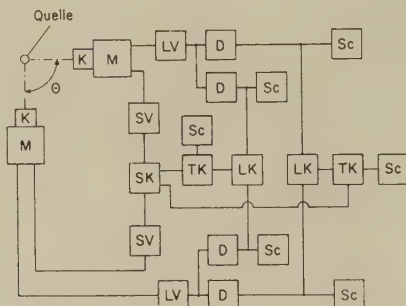


Fig. 5.

#### Blockschema der Elektronik

K	$1\frac{1}{2}'' \times 1\frac{1}{2}''$ NaI(Tl)-Kristall
M	Multiplier EMI 6097 und Kathodenfolger
LV	Linearverstärker (non-overloading)
D	Differentialimpulsanalysator
SV	Schneller Verstärker
SK	Schnelle Koinzidenz ( $2\tau = 5 \cdot 10^{-8}$ sec)
Lk	Langsame Koinzidenz
TK	Tripelkoinzidenz
Sc	Scale

#### D. Messung der Richtungskorrelation 879 keV–87 keV von $Dy^{160}$ in Abhängigkeit von der chemischen Bindung und von der Temperatur

Bei der Messung der  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade 879 keV–87 keV von  $Dy^{160}$  mit Hilfe der Richtungskorrelation wurde von OFER<sup>13)</sup> sowie von ARNS und WIEDENBECK<sup>14)</sup> eine Störung der Winkelverteilung beobachtet. Die Interpretation der beobachteten Störung ist jedoch verschieden. OFER glaubt, die Störung sei reell, ARNS und WIEDENBECK sind jedoch der Ansicht, die Störung werde durch die Überlagerung von andern Kaskaden vorgetäuscht.

Durch Messen der Winkelverteilung und deren Schwächung in Abhängigkeit von der chemischen Bindung und von der Temperatur lässt sich unter gewissen Voraussetzungen die beobachtete Störung analysieren. Zeigt z. B. eine polykristalline Quelle bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Schwächung, folgt daraus, dass erstens die Richtungskorrelation der betrachteten Kaskade sicher gestört ist und die beobachtete Schwächung nicht nur durch Überlagerung von störenden Koinzidenzen erklärt werden kann. Zweitens kann aus einer solchen Abhängigkeit auf den Mechanismus der Wechselwirkung geschlossen werden.

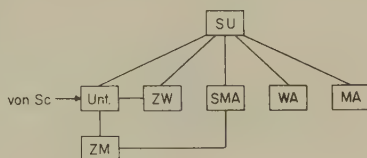


Fig. 6.

#### Blockschema der Automatik

- SU Schaltuhr (gibt nach wählbaren Zeitintervallen Steuerimpulse)  
 Unt. Unterbruch der Scales während der Pause  
 ZW Zählwerke (die Stosszahlen der entsprechenden Winkel werden aufsummiert)  
 WA Winkelautomatik  
 MA Magnetautomatik mit Magnetstromstabilisierung  
 ZM dekadische Zählmagnete (Standard ZM 53)  
 SMA Schreibmaschinenautomatik mit IBM-Output-Writer (die ZM werden jede Pause abgeschrieben und rückgestellt)

Die Richtungskorrelation der Kaskade 879keV - 87 keV wurde an folgenden Quellen gemessen.

1.  $Tb_2O_3$ -Quellen: Das im Reaktor bestrahlte Oxyd hatte eine spezifische Aktivität von 0,2–1 Curie pro Gramm. Die Richtungskorrelation des in Quarzampullen abgeschmolzenen Oxyds wurde an derselben Quelle bei Zimmertemperatur und bei 1300° K gemessen. Die Temperatur von 1300° K wurde mittels eines Gasflämmchens erzeugt (Fig. 14).

2.  $TbCl_3$ -Quellen: Das Chlorid wurde durch Lösen des aktiven Oxyds in verdünnter Salzsäure hergestellt. Es wurden zwei flüssige Chloridquellen von verschiedener Viskosität aber gleicher Konzentration der Terbiumionen verwendet (Tabelle I).

3. Tb-Metall-Quellen: Die Winkelverteilung wurde an einem im Reaktor bestrahlten Tb-Metallzylinder von ca. 0,2 mm Durchmesser und 2 mm Länge bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Um die bei den Temperaturen 80° K (flüssige Luft), 200° K (Trockeneis-Alkohol-Gemisch) und 300° K (Zimmertemperatur) ausgeführten Messungen



miteinander vergleichen zu können (gleiche Streuungen und Absorption), befand sich die Quelle bei allen drei Temperaturen in einem Dewar-Gefäß (Fig. 18).

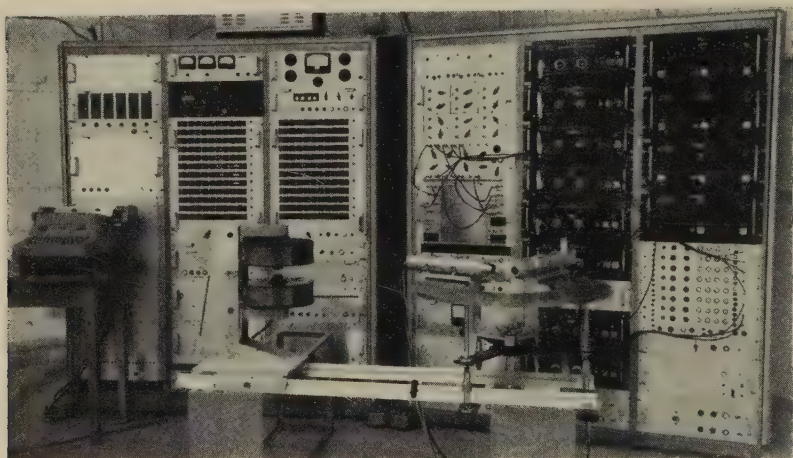


Fig. 7.

#### Ansicht der Apparatur

Im Vordergrund ist der Winkeltisch mit den beiden Detektoren und der auf Zeiss-schienen verschiebbare Magnet sichtbar. Im Hintergrund sieht man rechts die Elektronik (Verstärker, Impulsanalysatoren, Koinzidenzapparatur, Scale) und links die Automatik mit Schaltuhr, Zählwerken, Schreibmaschine usw. Elektronik und Automatik können entweder als 4-Kanal-Goniometer oder als zwei unabhängige 2-Kanal-Richtungskorrelations-Apparaturen verwendet werden.

Die Messung der Richtungskorrelation der Kaskade 879 keV–87 keV wird durch das schlechte Energieauflösungsvermögen der  $\gamma$ -Szintillationsdetektoren erschwert. Das mit  $1\frac{1}{2}'' \times 1\frac{1}{2}''$  NaI(Tl)-Kristallen aufgenommene Einzelspektrum und das Koinzidenzspektrum der 87-keV-Linie sind in den Figuren 8 und 9 dargestellt. Die Spektren zeigen zusammen mit dem Niveauschema (Fig. 3), dass folgende  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen der zu messenden Richtungskorrelation überlagert sind:

- |                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| 1) 961 keV–87 keV ,  | 4) 299 keV–879 keV , |
| 2) 1178 keV–87 keV , | 5) 299 keV–961 keV , |
| 3) 1271 keV–87 keV , | 6) 217 keV–961 keV . |

Der Einfluss der Korrelationen 1), 2) und 3) mit den bekannten Koeffizienten  $A_k$  auf die Richtungskorrelation der Kaskade 879 keV–87 keV wurde durch Zerlegen des Koinzidenzspektrums der 87-keV-Linie (Fig. 9)



berücksichtigt. Die Korrekturen für die Störkoinzidenzen 4), 5) und 6) wurden experimentell bestimmt. Dazu wurde die Winkelverteilung der Koinzidenzen zwischen der 879-keV-Linie mit dem Compton-Untergrund oberhalb der 87-keV-Linie gemessen und von der Messung mit der üblichen Spektromeinstellung 879 keV–87 keV in Abzug gebracht.

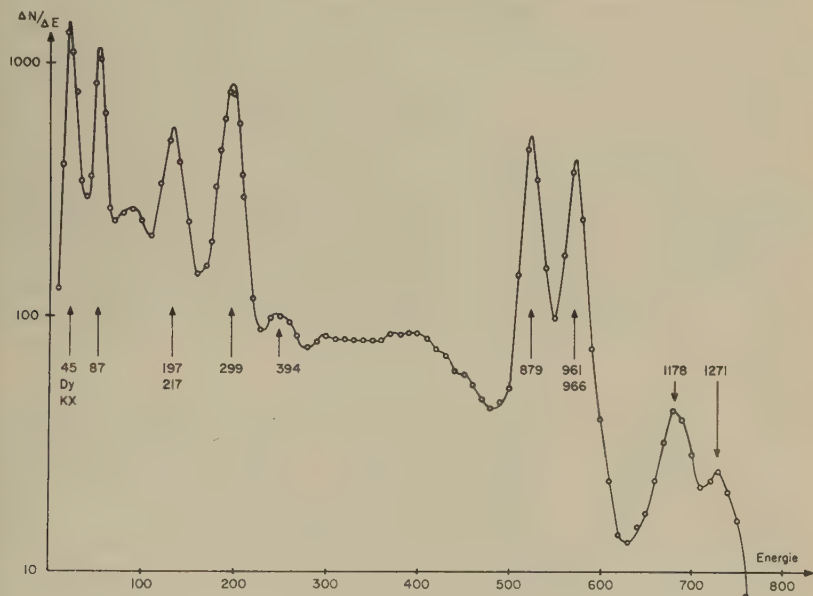


Fig. 8.

### $\gamma$ -Spektrum von $\text{Th}^{160}$

Das Spektrum wurde mit  $1\frac{1}{2}'' \times 1\frac{1}{2}''$  NaI-Kristallen aufgenommen. Die Fehler sind kleiner als die eingezeichneten Punkte. Der Energiemaßstab ist willkürlich. Die Energien der einzelnen Linien sind in keV angegeben.

Die Resultate dieser Messungen nach Berücksichtigung aller Korrekturen sind in Tabelle I zusammengestellt.

*Diskussion der Resultate.* 1. Die gemessenen Werte (Tabelle I) lassen sich in Übereinstimmung mit den Resultaten von OFER<sup>13)</sup> nur durch eine gestörte Richtungskorrelation einer Kaskade mit den Spins und Multipolzuordnungen

$$2 \xrightarrow{E2 + M1} 2 \xrightarrow{E2} 0$$

erklären. Für das Mischungsverhältnis  $E2/M1$  der 879-keV-Linie erhält man in Übereinstimmung mit dem Kollektivmodell<sup>1)</sup>  $\delta^2 \geq 100$ , d. h. die magnetische Dipolstrahlung ist entgegen dem Einteilchenmodell stark verlangsamt (M1-Verbot).

Tabelle I.

Resultate der Winkelkorrelationsmessungen der Kaskade 879 keV–87 keV von  $\text{Dy}^{160}$ . Kolonne 2 und 3 zeigen die auf Störkoinzidenzen und Raumwinkel korrigierten Messwerte. Unter Annahme der ungestörten Korrelation von  $A_2 = -7,6\%$  und  $A_4 = +32,6\%$  berechnen sich daraus die in Kolonne 5 und 6 angegebenen Schwächungsfaktoren  $G_k$ .

Quelle	$A_2 G_2$ (%)	$A_4 G_4$ (%)	$G_2$	$G_4$
$\text{TbCl}_3$ in Wasser . . .	$-6,4 \pm 0,4$	$+20,2 \pm 1,3$	$0,84 \pm 0,06$	$0,62 \pm 0,04$
$\text{TbCl}_3$ in 30% Wasser .	$-6,1 \pm 0,6$	$+17,6 \pm 1,5$	$0,80 \pm 0,10$	$0,54 \pm 0,06$
70% Glycerin				
$\text{Tb}_2\text{O}_3$ 300° K . . . .	$-4,7 \pm 0,4$	$+10,5 \pm 1,0$	$0,61 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,03$
$\text{Tb}_2\text{O}_3$ 1300° K . . . .	$-5,4 \pm 0,4$	$+14,0 \pm 1,1$	$0,72 \pm 0,06$	$0,43 \pm 0,03$
Tb-Metall 300° K . . .	$-4,9 \pm 0,7$	$+11,4 \pm 1,6$	$0,64 \pm 0,09$	$0,35 \pm 0,03$
Tb-Metall 200° K . . .	$-3,8 \pm 0,6$	$+7,5 \pm 1,1$	$0,50 \pm 0,09$	$0,23 \pm 0,03$
Tb-Metall 80° K . . .	$-0,2 \pm 0,5$	$+0,3 \pm 0,9$	$0,03 \pm 0,08$	$0,01 \pm 0,03$

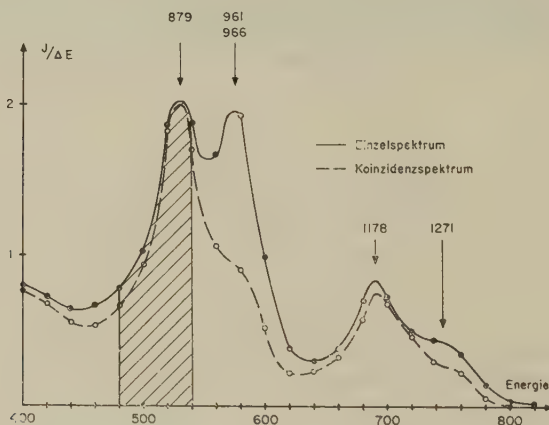


Fig. 9.

Koinzidenzspektrum der 87-keV-Linie von  $\text{Dy}^{160}$

Die für die Messungen verwendete Spektromeinstellung ist schraffiert eingezeichnet. Die Figur zeigt, dass bei dieser Einstellung Störkoinzidenzen der 87-keV-Linie mit den Linien 961, 1178 und 1271 keV berücksichtigt werden müssen. Die statistischen Messfehler sind kleiner als die eingezeichneten Punkte.

2. Die gefundene Temperaturabhängigkeit der Schwächungsfaktoren  $G_k$  der Oxydquellen lässt sich wie folgt interpretieren: Der Mittelwert der elektrischen Kristallfelder am Kernort ist in erster Näherung temperaturunabhängig. Dies bedeutet, dass die Quadrupolwechselwirkung in polykristallinen Pulverquellen ebenfalls temperaturunabhängig ist.

Da aber eindeutig eine Temperaturabhängigkeit gefunden wurde, heisst dies, dass die Oxydquellen eine paramagnetische Störung zeigen (Gl. 9).

3. Die Schwächungsfaktoren der Metallquellen (Tabelle I) lassen sich gleich wie die Störung der Oxydquellen erklären. Bei  $80^\circ \text{ K}$  ist das Metall jedoch ferromagnetisch<sup>12)</sup>. Die Relaxationszeit in einem Ferromagneten ist unendlich. Falls das aktive Atom durch den  $\beta^-$ -Zerfall nicht aus dem Gitter geworfen wird und der Spin  $J$  des Tochteratoms im Weisschen Bezirk ausgerichtet bleibt, würde man eine Minimalkorrelation (Gl. 8) von  $G_2 = 0,207$  und  $G_4 = 0,116$  erwarten ( $J_{\text{Dy}} = 15/2$ ). Die Messung zeigt jedoch keine Anisotropie\*).

4. Die Messungen an den flüssigen  $\text{TbCl}_3$ -Quellen ergeben eine leichte Abhängigkeit von der Viskosität  $\eta$ . Diese Abhängigkeit kann dadurch erklärt werden, dass entweder die paramagnetische Hüllenrelaxationszeit  $\tau_J$  (Gl. 9) oder die Korrelationszeit  $\tau_c$  der Flüssigkeit (Gl. 3) von der Zähigkeit abhängt. Man kann versuchen, das Verhältnis der Schwächungsfaktoren für die Quadrupolwechselwirkung zu bestimmen. Es gilt:

$$G_k = (1 + c_k \cdot \eta)^{-1}. \quad (10)$$

Die Konstante  $c_k$  wird durch Gleichung (4) definiert. Der genauer bestimmbarer  $G_4$ -Term für die wässrige Chloridquelle ( $\eta = 1$ ) beträgt  $G_4 = 0,62 \pm 0,04$  (Tabelle I). Setzt man für die verwendete Glyzerinquelle  $\eta = 20$  ein, erhält man für  $G_{4\text{Glyz.}} = 0,07$ . Experimentell findet man  $G_{4\text{Glyz.}} = 0,54 \pm 0,06$ . Bei dieser Berechnung wurde allerdings angenommen, dass die elektrischen Felder in der Flüssigkeit durch das Zufügen von Glyzerin nicht verändert werden. Diese Annahme stützt sich auf die analogen Versuche an  $^{111}\text{Cd}$ , die zeigten, dass Gleichung (10) erfüllt ist<sup>23)</sup>. Die Tatsache, dass die Schwächung der Richtungskorrelation nur sehr wenig von der Viskosität abhängt, ist ein Beweis dafür, dass die Winkelverteilung von  $\text{Dy}^{160}$  in flüssigen Quellen vor allem durch paramagnetische Wechselwirkung gestört wird.

#### *E. Messung der Richtungskorrelation der Kaskade 1379 keV–81 keV von $\text{Er}^{166}$*

Die Kaskade 1379 keV–81 keV (Fig. 4) wurde mit Hilfe der Richtungskorrelation von FRASER und MILTON<sup>21)</sup> sowie von MARKLUND *et al.*<sup>22)</sup> untersucht. Die von den Autoren erhaltenen Resultate lassen sich nur mit einer stark gestörten Korrelation der Kaskade

$$0 \xrightarrow{E2} 2 \xrightarrow{E2} 0$$

\*) Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. O. NATHAN für die Mitteilung ähnlicher Messungen herzlich danken. Dr. O. NATHAN und N. GOLDBERG fanden ebenfalls, dass die Anisotropie der Richtungskorrelation der Tb-Metallquellen unterhalb dem Curiepunkt plötzlich sehr klein wird.

erklären. Es wurde durch Messen verschiedener Quellen versucht, den Mechanismus der Schwächung abzuklären.

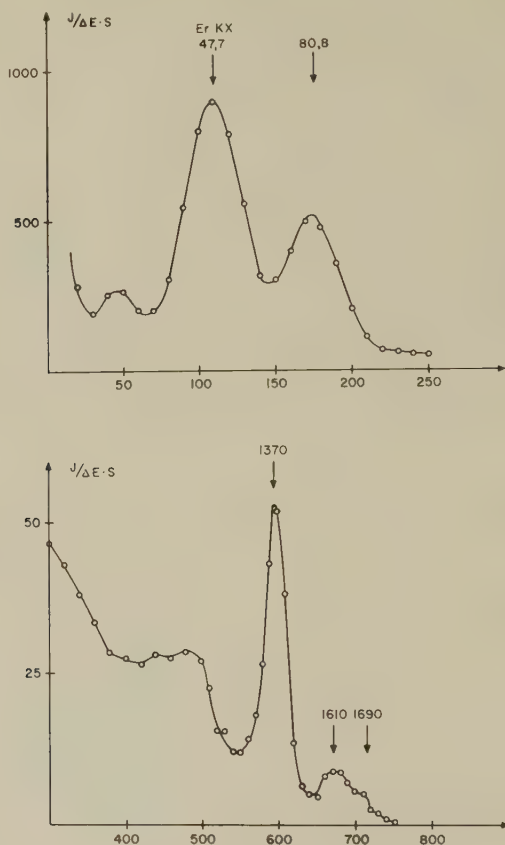


Fig. 10.

$\gamma$ -Spektrum von  $\text{Ho}^{166}$  (27 h)

Das Spektrum wurde mit  $1\frac{1}{2}'' \times 1\frac{1}{2}''$  NaI(Tl)-Kristallen aufgenommen. Figur oben zeigt die untersuchte 80,8-keV-Linie neben der starken Röntgenlinie von Er. Figur unten zeigt die obere Hälfte des Spektrums mit der gut aufgelösten  $\gamma$ -Linie von 1370 keV. Die Energiemaßstäbe sind linear aber willkürlich. Die Intensitätsmaßstäbe der beiden Figuren sind gleich.

Das  $\gamma$ -Spektrum von  $\text{Ho}^{166}$  (27 h) (Fig. 10, 11) ist im Gegensatz zum Spektrum von  $\text{Tb}^{160}$  (Fig. 8, 9) sehr einfach; vor allem wird die Untersuchung der Kaskade 1379 keV–81 keV nicht durch Störkoinzidenzen anderer Linien erschwert. Zudem besitzt die Kaskade

$$0 \xrightarrow{E2} 2 \xrightarrow{E2} 0$$

eine sehr grosse Anisotropie:

$$A_{2\text{theor.}} = + 0,3566, \quad A_{4\text{theor.}} = + 1,1428.$$

Für die Messung nachteilig wirken sich folgende Faktoren aus: Das Verzweungsverhältnis des  $\beta$ -Zerfalls bedingt, dass nur ein kleiner Bruchteil der zudem noch stark konvertierten 81-keV-Linie ( $\alpha = 7,6$ )<sup>24</sup>) mit 1379-keV in Koinzidenz ist. D. h. die durch die Koinzidenzauflösung eingeschränkte Quellstärke bedingt eine lange Messzeit, wobei sich die kurze Halbwertszeit von 27 h nachteilig bemerkbar macht.

Die Resultate dieser Messung sind in Tabelle II zusammengestellt. Die gefundenen Werte können nur durch eine Kaskade

$$0 \xrightarrow{E2} 2 \xrightarrow{E2} 0$$

erklärt werden. Diese Spinzuordnung ist auch in Übereinstimmung mit dem kollektiven Modell, welches für den deformierten  $g$ - $g$ -Kern  $\text{Er}^{166}$  ein erstes Rotationsniveau  $2^+$  bei 80 keV und ein  $\beta$ -Vibrationsniveau  $0^+$  bei ca. 1,5 MeV voraussagt<sup>15</sup>).

Tabelle II.

Resultate der Winkelkorrelationsmessungen der Kaskade 1379 keV–81 keV von  $\text{Er}^{166}$  Kolonne 2 und 3 enthalten die nach Berücksichtigung der Raumwinkelkorrekturen und des Comptonuntergrundes der Kaskade 1582 keV–81 keV erhaltenen Messwerte,

Kolonne 4 und 5 die unter Annahme einer theoretischen Korrelation  $0 \xrightarrow{E2} 2 \xrightarrow{E2} 0$  aus den Messwerten berechneten Schwächungsfaktoren  $G_k^*$ ).

Quelle	$A_2 G_2$	$A_4 G_4$	$G_2$	$G_4$
$\text{Ho}_2\text{O}_3$ 80° K	$+0,082 \pm 0,007$	$+0,194 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,015$
$\text{Ho}_2\text{O}_3$ 300° K	$+0,100 \pm 0,008$	$+0,230 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,015$
$\text{Ho}_2\text{O}_3$ 1333° K	$+0,118 \pm 0,010$	$+0,320 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,015$
$\text{HoCl}_3$ in Wasser	$+0,225 \pm 0,020$	$+0,710 \pm 0,06$	$0,63 \pm 0,06$	$0,62 \pm 0,050$
$\text{HoCl}_3$ in Wasser <sup>22)</sup>	$+0,225 \pm 0,010$	$+0,79 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,03$
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ Salz <sup>21)</sup>	$+0,127 \pm 0,004$	$+0,56 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,02$

Die gefundene eindeutige Temperaturabhängigkeit der Schwächungsfaktoren  $G_k$  der Oxydquellen kann wiederum nur durch die Annahme einer paramagnetischen Wechselwirkung erklärt werden. Eine zusätzliche Quadrupolwechselwirkung ist allerdings nicht ausgeschlossen.

\*) Ich möchte Herrn Dr. E. BODENSTEDT für die Mitteilung ähnlicher Messungen danken.

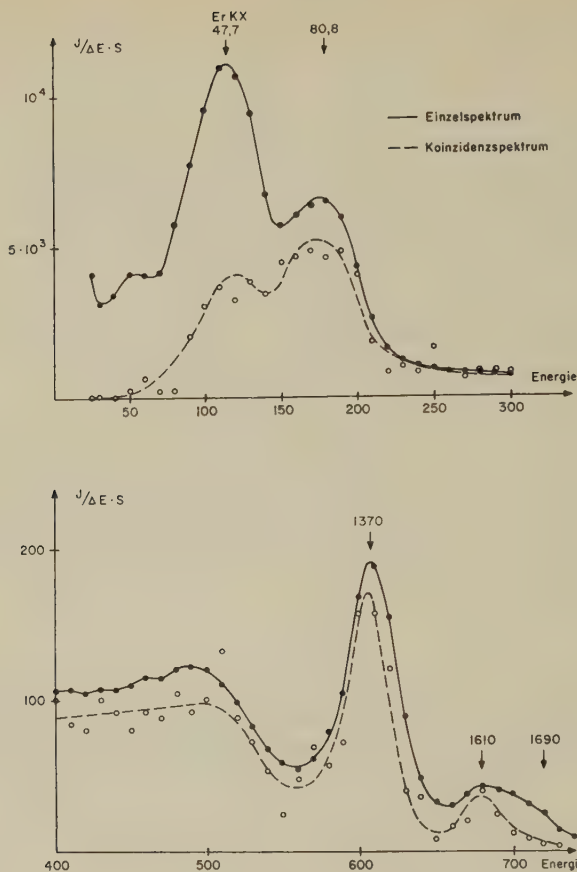


Fig. 11.

Koinzidenz- und Einzelspektrum von  $\text{Ho}^{166}$  (27 h)

Die Energieauflösung der Spektren ist infolge der breiten Einstellung des Energieintervalls der Impulsanalysatoren schlechter als in Figur 10. Die Figur oben zeigt das Koinzidenzspektrum der 1370-keV-Linie mit dem niederenergetischen Teil des Spektrums. In der Figur unten ist das Koinzidenzspektrum der 81-keV-Linie mit dem hochenergetischen Teil des  $\gamma$ -Spektrums von  $\text{Ho}^{166}$  dargestellt. Die Schwankungen der Messpunkte entsprechen den statistischen Fehlern.

### F. Entkopplungsversuche

1. *Einleitung.* Um die beobachtete paramagnetische Störung der Richtungskorrelation von  $\text{Dy}^{160}$  zu erklären, wurde versucht, ein dem Paschen-Back-Effekt der Elektronenhülle analoges Experiment auszuführen. Bringt man ein Atom in ein genügend starkes Magnetfeld  $H_{\text{ext.}}$ , wird die



$I$ - $J$ -Kopplung aufgebrochen, und die beiden Spins  $I$  und  $J$  präzedieren unabhängig voneinander um  $H_{\text{ext.}}$ . Diese  $I$ - $J$ -Entkopplung kann anschaulich wie folgt verstanden werden. Das starke externe Magnetfeld bedingt, dass der Gesamtdrehimpuls  $J$  der Elektronenhülle sehr rasch um die Richtung von  $H_{\text{ext.}}$  präzediert. Dadurch wird die Komponente von  $J$  senkrecht zu  $H_{\text{ext.}}$  ausgemittelt, und es resultiert eine Feldkomponente parallel  $H_{\text{ext.}}$ . Die Bedingungen für eine solche Entkopplung sind<sup>5)</sup>:

$$1. \omega_H \gg \omega_{IJ}, \quad (11)$$

$$2. \omega_H \gg \frac{i}{\tau_J}. \quad (12)$$

$\omega_H$  bedeutet die Larmorfrequenz des Hüllenspins um  $H_{\text{ext.}}$ .

$\omega_{IJ}$  ist die Larmorfrequenz des Kernspins um das Magnetfeld  $H(0)$  der Elektronenhülle am Kernort.

$\tau_J$  ist die Relaxationszeit des Elektronenspins (Gl. 9).

Es gilt:

$$\omega_H = \frac{g_{\text{eff.}} \mu_B H_{\text{ext.}}}{\hbar}, \quad (13)$$

$$\omega_{IJ} = \frac{g_N \mu_N H(0)}{\hbar}. \quad (14)$$

Dabei bedeuten:

$g_{\text{eff.}}$  = Zahl der effektiven Bohrschen Magnetonen pro Atom ( $g_{\text{eff. Tb}} = 10,5^{26}$ ).

$g_N$  =  $g$ -Faktor des Kerns (nach dem Rotationsmodell  $g_N = 0,4$ ).

$\mu_B$  = Bohrsches Magneton.

$\mu_N$  = Kernmagneton.

$H_{\text{ext.}}$  = im Experiment angelegtes Feld ( $1,5 \cdot 10^4$  Oersted).

$H(0)$  = Feld der Elektronenhülle am Kernort ( $H(0)_{\text{Tb}} = 6 \cdot 10^6$  Oersted<sup>9)</sup>).

Mit diesen Werten erhält man:

$$\omega_H = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1} \quad \text{und}$$

$$\omega_{IJ} = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$$

das heisst Bedingung 1) ist sicher erfüllt. Über die zweite Bedingung lässt sich zum voraus nichts Bestimmtes aussagen. Ein Entkopplungsexperiment liefert daher folgendes Resultat: Wird ein Effekt beobachtet, so ist dies ein sicherer Beweis für das Vorhandensein einer paramagnetischen Störung. Beobachtet man dagegen keinen Effekt, so heisst dies: entweder

ist die beobachtete Störung der Richtungskorrelation durch Quadrupolwechselwirkung bedingt, oder die Relaxationszeit  $\tau_J$  erfüllt Bedingung 2) nicht.

2. *Messtechnik.* Um eine Beeinflussung der Richtungskorrelation durch das Magnetfeld  $H_{\text{ext.}}$  zu erhalten, ist es notwendig,  $H_{\text{ext.}}$  in die Emissionsrichtung eines der beiden  $\gamma$ -Quanten zu legen. Nehmen wir z. B. an,  $H_{\text{ext.}}$  sei parallel zur Richtung des zweiten  $\gamma$ -Quants. Der Kernspin wird dann nach Emission des ersten Quants um  $H_{\text{ext.}}$  präzedieren und nach der Lebensdauer  $\tau_N$  das zweite Quant aussenden. Infolge der Symmetrie der Winkelverteilung  $W(\theta)$  beobachtet man trotz der Präzession die ungestörte Winkelverteilung ( $G_k = 1$ ). Bei ausgeschaltetem Magnetfeld präzedieren die Kerne jedoch um eine beliebige Richtung  $H(0)$ , was die paramagnetisch gestörte Richtungskorrelation zur Folge hat.

Das Experiment wurde in der Anordnung nach Fig. 12 durchgeführt. Wegen der unübersichtlichen Streuverhältnisse ist es nicht möglich, die Winkelverteilung zu messen. Es wurden daher nur die Koinzidenzen  $KR_0$  und  $KR_H$  ohne und mit Magnetfeld unter  $180^\circ$  bei gleichbleibender Geometrie gemessen.

$$\begin{aligned} KR_0 &= A_0 + A_2 G_2 P_2 (\cos 180^\circ) + A_4 G_4 P_4 (\cos 180^\circ) \\ &= A_0 + A_2 G_2 \cdot 1 \quad \quad \quad + A_4 G_4 \cdot 1, \\ KR_H &= A_0 + A_2 \cdot 1 \cdot 1 \quad \quad \quad + A_4 \cdot 1 \cdot 1. \end{aligned}$$

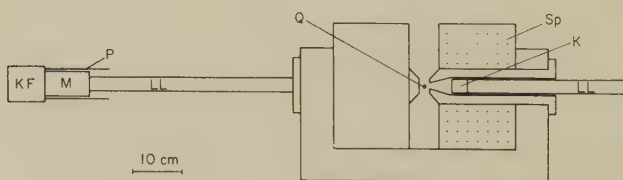


Fig. 12.

Messanordnung für die Entkopplungsexperimente

Q	Quelle	P	Permalloyabschirmung
K	1" × 1" NaI-Kristall	KF	Kathodenfolger
LL	Plexiglaslichtleiter	SP	Magnetspule
M	Multiplier EMI 6097		

Die Koinzidenzraten  $KR$  sind wie folgt definiert:

$$KR = \frac{K_{\text{tot.}} - K_{\text{zuf.}}}{Z_I \cdot Z_{II}} \quad (15)$$

mit

$$K_{\text{zuf.}} = 2 \tau_R Z_I Z_{II}.$$

Dabei bedeuten:

$K_{\text{tot.}}$  die im Experiment gemessenen Koinzidenzen.

$K_{\text{zuf.}}$  die zufälligen Koinzidenzen, die von der Auflösungszeit  $\tau_R$  der Koinzidenzanordnung abhängen.

$Z_I$  und  $Z_{II}$  sind die Einzelstosszahlen der beiden Kanäle.

3. *Ergebnisse und Diskussion.* Für die Auswertung wurde folgende Grösse gebildet:

$$\varepsilon = \frac{KR_H - KR_0}{(KR_H + KR_0)^{1/2}} \quad (16)$$

Die Resultate der verschiedenen Messungen sind in Tabelle III zusammengestellt.

Infolge Streuung, endlichen Raumwinkels, schlechter Energieauflösung etc. darf natürlich nicht mit den in Tabelle III angegebenen Werten von  $\varepsilon_{\text{theor.}}$  gerechnet werden. Nach einer Abschätzung aller störenden Einflüsse erwartet man für  $\varepsilon_{\text{exp.}} \geq 0,4 \varepsilon_{\text{theor.}}$

Das negative Ergebnis des Entkopplungsexperimentes kann dadurch erklärt werden, dass entweder die Schwächung der Richtungskorrelation durch Quadrupolwechselwirkung entsteht oder dass die Relaxationszeit  $\tau_J$  zu kurz ist. Man kann nun versuchen, eine obere Grenze für  $\tau_J$  zu bestimmen, wenn man annimmt, ein Entkopplungseffekt werde dann noch beobachtet, wenn  $\omega_H = 1/\tau_J$  ist. Dies ergibt nach Gleichung 13:

$$\tau_J \leq 10^{-12} \text{ sec.}$$

Berechnet man anderseits  $\tau_J$  nach Formel (9) aus den in Tabelle I gemessenen Schwächungsfaktoren, erhält man unter folgenden Annahmen:

$$G_4 = 0,5 \text{ (Tab. 1),}$$

$$H(0) = 6 \cdot 10^6 \text{ Oersted}^9),$$

$$J = \frac{15}{2} \text{ (Tab. IV),}$$

$$\tau_N = 2,6 \cdot 10^{-9} \text{ sec}^{28}).$$

Diese Werte eingesetzt ergeben:

$$\tau_J = 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$$

Das negative Ergebnis des Entkopplungsexperimentes steht damit nicht in Widerspruch mit einer paramagnetischen Wechselwirkung.

Tabelle III.

Resultate der Entkopplungsexperimente an  $\text{Dy}^{160}$ 

Die Messgrösse  $\varepsilon$  als Mass für die Entkopplung ist in Gleichung 16 definiert.  $\varepsilon_{\text{theor.}}$  wurde aus den Schwächungsfaktoren  $G_k$  (Tab. 1) berechnet.

Quelle	$H_{\text{ext.}}$ Oersted	$\varepsilon_{\text{exp.}}$ %	$\varepsilon_{\text{theor.}}$ %
$\text{TbCl}_3$ in Wasser . . .	20000	$+0,06 \pm 0,36$	+11,3
$\text{TbCl}_3$ in Wasser . . .	12500	$+0,17 \pm 0,36$	+11,3
Tb-Metall $80^\circ \text{K}$ . . .	20000	$+0,45 \pm 0,36$	+18,3

### III. Messung magnetischer Kernmomente von paramagnetischen Substanzen

#### A. Theorie.

Die Wechselwirkung eines Magnetfeldes  $H$  mit dem magnetischen Dipolmoment des Kernes,  $\mu = g_N \mu_N I$ , bewirkt eine Larmorpräzession des Kernspins mit der Frequenz

$$\omega_L = \frac{g_N \mu_N H}{\hbar} . \quad (17)$$

Dabei bedeuten  $g_N$  das gyromagnetische Verhältnis des Kernes ( $g$ -Faktor),  $\mu_N$  das Kernmagneton und  $I$  der Kernspin.

Zur Bestimmung der magnetischen Momente von angeregten Zuständen mit Hilfe der Richtungskorrelation wird das Magnetfeld  $H$  meistens senkrecht zur Emissionsrichtung der beiden  $\gamma$ -Quanten angelegt. Die Rotation  $\omega_L t$  des Kernspins  $I_B$  verursacht eine Änderung der Winkelverteilung, die von der Aufenthaltsdauer  $t$  des Kernes im Zustand  $B$  abhängt (Fig. 1). Die zeitabhängige Winkelverteilung  $W(\Theta, t)$  lässt sich darstellen<sup>4,5)</sup>:

$$W(\Theta, t) = \sum_k A_k P_k (\cos(\Theta - \omega_L t)) . \quad (18)$$

Ist im Experiment die Auflösungszeit  $\tau_R$  der Koinzidenzanordnung gross gegenüber der mittleren Lebensdauer  $\tau_N$  des Kernes ( $\tau_R \gg \tau_N$ ), muss für die zu messende Winkelverteilung  $W(\Theta)$  über  $t$  integriert werden:

$$W(\Theta) = \frac{\int_0^\infty \sum_k A_k P_k [\cos(\Theta - \omega_L t)] e^{-t/\tau_N} dt}{\int_0^\infty e^{-t/\tau_N} dt} \quad (19)$$

Die Ausführung der Integration ergibt für die Winkelverteilung:

$$W(\Theta) = \sum_k \frac{c_k (\cos k \Theta - k \omega_L \tau_N \sin k \Theta)}{1 + (k \omega_L \tau_N)^2}, \quad (20)$$

wobei die Koeffizienten  $c_k$  durch folgende Relationen mit den  $A_k$  verknüpft sind:

$$c_0 = 1 + \frac{1}{4} A_2 + \frac{9}{64} A_4,$$

$$c_2 = \frac{3}{4} A_2 + \frac{5}{16} A_4,$$

$$c_4 = \frac{35}{64} A_4.$$

Formeln (18) – (20) gelten jedoch nur für die ungestörte Richtungskorrelation. Liegt eine zeitabhängige paramagnetische Wechselwirkung oder eine zeitabhängige Quadrupolwechselwirkung vor, erhält man für die differentielle Winkelverteilung:

$$W(\Theta, t) = \sum_k A_k G_k(t) P_k(\cos(\Theta - \omega_L t)) \quad (21)$$

mit den Schwächungsfaktoren  $G_k(t) = e^{-(\lambda_k + \lambda'_k)t}$ .

Die Koeffizienten  $\lambda_k$  und  $\lambda'_k$  sind in den Gleichungen 3 und 8 definiert. Für die zu messende integrale Korrelation erhält man nun den Ausdruck:

$$\begin{aligned} W(\Theta) = 1 + \frac{1}{4} A_2 G_2 + \frac{9}{64} A_4 G_4 + \frac{3}{4} A_2 G_2 \frac{\cos 2 \Theta + 2 \omega_L \tau_N G_2 \sin 2 \Theta}{1 + (2 \omega_L \tau_N G_2)^2} + \\ + \frac{5}{16} A_4 G_4 \frac{\cos 2 \Theta + 2 \omega_L \tau_N G_4 \sin 2 \Theta}{1 + (2 \omega_L \tau_N G_4)^2} + \\ + \frac{35}{64} A_4 G_4 \frac{\cos 4 \Theta + 4 \omega_L \tau_N G_4 \sin 4 \Theta}{1 + (4 \omega_L \tau_N G_4)^2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Der Paramagnetismus muss bei der Messung der magnetischen Kernmomente mit Hilfe der Richtungskorrelation auch in einer zweiten Hinsicht berücksichtigt werden. Das Magnetfeld  $H_0$  am Kernort, welches die Larmopräzession bewirkt, gehorcht einem dem «Curie-Weiss»-Gesetz analogen Gesetz:

$$H_0 = H_{\text{ext.}} \left( 1 + \frac{C'}{T - \Theta} \right). \quad (23)$$

Die Konstante  $C'$ , welche die Ausrichtbarkeit und Stärke der Elementarmagnete beschreibt, kann für die seltenen Erden nach KANAMORI und SUGIMOTO<sup>29)</sup> berechnet werden:

$$C' = \frac{2}{3k} \mu_B^2 \langle r_e^{-3} \rangle g_L J(J+1) \left[ (2 - g_L) + \xi L(L+1) (g_L - 1) - \frac{3}{2} \xi \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\} \right] \quad (24)$$

mit  $\xi = \frac{7-4S}{45S(2L-1)}$  ;

$g_L$  bedeutet den Landé-Faktor

$$\left( g_L = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right)^{27)},$$

$r_e$  ist der Radius der Elektronenbahnen der 4f-Schale,

Nach BLEANEY<sup>30)</sup> erhält man empirisch aus den Resultaten der paramagnetischen Resonanz für die seltenen Erden:

$$\langle r_e^{-3} \rangle = (0,89 \pm 0,05) (Z - 47)^{3/2} A^{-3}, \quad (25)$$

$Z$  bedeutet dabei die Atomnummer.

Tabelle IV.

«Curie-Weiss»-Konstanten  $C'$  der dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden Die nach KANAMORI und SUGIMOTO<sup>29)</sup> aus der Elektronenkonfiguration berechneten Werte  $C'$  beschreiben das mittlere Magnetfeld  $H_0$  am Kernort bei Anlegen eines äusseren Feldes  $H_{\text{ext}}$ :  $H_0 = H_{\text{ext}}(1 + C'/(T - \Theta))$ .  $r_e$  bedeutet der Radius der Elektronenbahnen der 4f-Schale.

Z	Element	Elektronenkonfiguration Grundzustand	$\langle r_e^{-3} \rangle$ $\text{\AA}^{-3}$	$C'$ °K
58	Ce	4f <sup>1</sup> 2F <sub>5/2</sub>	32	135
59	Pr	4f <sup>2</sup> 1H <sub>4</sub>	37	317
60	Nd	4f <sup>3</sup> 4I <sub>9/2</sub>	42	404
61	Pm	4f <sup>4</sup> 5I <sub>4</sub>	47	—
62	Sm	4f <sup>5</sup> 6H <sub>5/2</sub>	51	—
63	Eu	4f <sup>6</sup> 7F <sub>0</sub>	57	—
64	Gd	4f <sup>7</sup> 8S <sub>7/2</sub>	62	0
65	Tb	4f <sup>8</sup> 7F <sub>6</sub>	68	1167
66	Dy	4f <sup>9</sup> 6H <sub>15/2</sub>	74	1955
67	Ho	4f <sup>10</sup> 5I <sub>8</sub>	80	2320
68	Er	4f <sup>11</sup> 4I <sub>15/2</sub>	86	2118
69	Tm	4f <sup>12</sup> 3H <sub>6</sub>	92	1422
70	Yb	4f <sup>13</sup> 2F <sub>7/2</sub>	98	537



Die nach den Formeln 24 und 25 berechneten Werte für  $C'$  sind in Tabelle IV zusammengestellt. Es lässt sich daraus entnehmen, dass das Magnetfeld  $H_0$  für Zimmertemperatur das Mehrfache des angelegten Feldes  $H_{\text{ext}}$  betragen kann. Da für die seltenen Erden Pm, Sm, und Eu das «Curie-Weiss»-Gesetz nicht gilt<sup>26)</sup>, lässt sich für diese Elemente die Konstante  $C'$  nicht angeben. Dies wird durch die Tatsache erklärt, dass der Multiplettastand zwischen Grundzustand und erstem angeregtem Zustand der Elektronenhülle mit  $kT$  vergleichbar ist und daher die Elektronenkonfiguration von der Temperatur abhängt. Unter Annahme einer Mischung der Elektronenkonfigurationen wurde  $H_0$  für Sm berechnet<sup>29)</sup>. Danach gilt für Zimmertemperatur:

$$H_{0\text{Sm}} = 1,15 \cdot H_{\text{ext.}}$$

$H_0$  ist das Magnetfeld im Zwischenzustand des zerfallenden Kerns. Seine Berechnung erfordert gewisse Annahmen über die Elektronenkonfiguration des zerfallenden Atoms.

### B. Messung des $g$ -Faktors des neuen Rotationsniveaus von $\text{Dy}^{160}$ .

Zur Bestimmung des  $g$ -Faktors des ersten Rotationsniveaus von  $\text{Dy}^{160}$  wurde die Richtungskorrelation in einem senkrecht zur Zählerebene stehenden Magnetfeld in Abhängigkeit der Temperatur gemessen (Fig. 13). Da die Anisotropie der Kaskade 879 keV–87 keV wegen der Überlagerung von andern Kaskaden nur sehr klein ist, sind die Messungen auf Streuungen, Magnetfeldeinflüsse usw. recht kritisch. Um diese Störeffekte möglichst überblicken zu können, wurden die Koinzidenzraten  $KR(\theta)$  (Gl. 15) unter zwölf Winkeln symmetrisch zu  $180^\circ$  in Schritten von  $15^\circ$  bei positivem und negativem Magnetfeld gemessen.

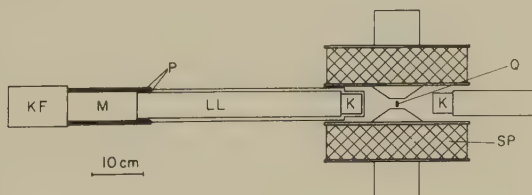


Fig. 13.

Anordnung zur Messung der magnetischen Momente

Q	Quelle	KF	Kathodenfolger
K	NaI-Kristall	P	Permalloyabschirmung
LL	Plexiglaslichtleiter	SP	Magnetspule
M	Multiplier EMI 6097		

Als Quellen wurde in Quarz abgeschmolzenes  $Tb_2O_3$  verwendet. Zur Erzeugung der hohen Temperaturen wurden die Quellen nach Figur 14 montiert und geheizt. Die Temperatur von  $540^\circ K$  konnte durch Widerstandsheizung eines dünnwandigen Neusilberröhrchens hergestellt und mit Hilfe eines Thermoelementes auf  $\pm 20^\circ K$  konstant gehalten werden. Für die Messung bei  $1333^\circ K$  wurde die Quelle durch ein Gasflämmchen geheizt. Die Temperatur wurde mit einem optischen Pyrometer auf  $\pm 30^\circ K$  bestimmt.

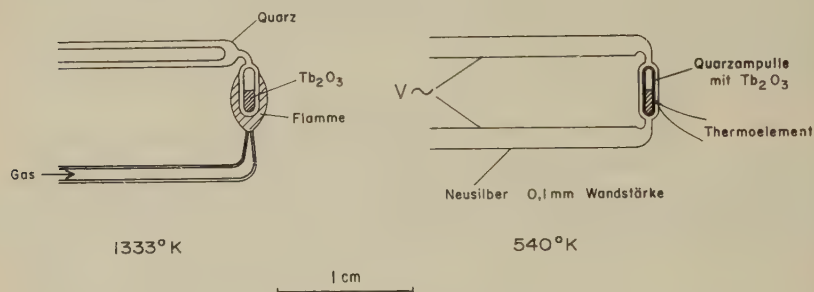


Fig. 14.

#### Heizung der $Tb_2O_3$ -Quellen

Die Figur links zeigt, wie die Quelle zur Messung bei  $1333^\circ K$  durch ein Glasflämmchen geheizt wurde. Das Oxyd befand sich in einer durch einen Quarzstab gehaltenen Quarzampulle. Die Temperatur wurde mit einem optischen Pyrometer gemessen. Aus der Figur rechts ist die Quellenmontage für die Messung bei  $540^\circ K$  ersichtlich. Das in Quarz abgeschmolzene Oxyd befand sich in einem durch Wechselstrom geheizten Neusilberröhrchen. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen.

Die Resultate dieser Messungen sind in Figur 15 dargestellt. Diese Messwerte sind jedoch durch die Beimischung der in Kapitel II D beschriebenen störenden Koinzidenzen verfälscht. Zur Auswertung bildete man die Summe und die Differenz der unter einem Winkel gemessenen Koinzidenzraten  $KR(\Theta, H+)$  und  $KR(\Theta, H-)$ . Die Summe der Koinzidenzraten beträgt nach Gleichung 22:

$$\sigma(\Theta) = KR(\Theta, H+) + KR(\Theta, H-) = a_0 + a_2 \cos 2\Theta + a_4 \cos 4\Theta, \quad (26)$$

dabei bedeuten

$$\frac{a_2}{a_0} \cong \frac{3}{4} \left( \xi A'_2 + \frac{\eta A_2 G_2}{1 + (2 \omega_L \tau_N G_2)^2} \right) + \frac{5}{16} \left( \xi A'_4 + \frac{\eta A_4 G_4}{1 + (2 \omega_L \tau_N G_4)^2} \right),$$

$$\frac{a_4}{a_0} \cong \frac{35}{64} \left( \xi A'_4 + \frac{\eta A_4 G_4}{1 + (4 \omega_L \tau_N G_4)^2} \right).$$

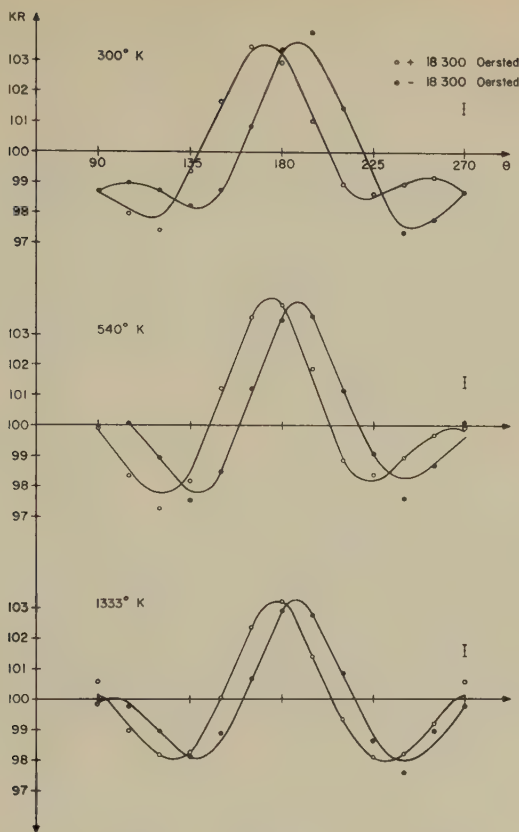


Fig. 15

Resultate der Richtungskorrelationsmessungen von  $\text{Dy}^{160}$  in einem externen Magnetfeld

Aufgetragen sind die Koinzidenzraten  $KR$  bei positivem und negativem Magnetfeld in Abhängigkeit des Winkels  $\Theta$ . Man sieht deutlich wie die Winkelverschiebung der beiden Kurven mit zunehmender Temperatur kleiner wird.

Die Differenz  $\varrho(\Theta)$  der Koinzidenzraten wird:

$$\varrho(\Theta) = \frac{KR(\Theta, H+) - KR(\Theta, H-)}{KR(\Theta, H+) + KR(\Theta, H-)} = 2 = b_2 \sin 2\Theta + b_4 \sin 4\Theta, \quad (27)$$

mit

$$b_2 = 2 \omega_L \tau_N \eta \left\{ \frac{3 A_2 G_2^2}{2(1 + (2 \omega_L \tau_N)^2)} + \frac{5 A_4 G_4^2}{8(1 + (2 \omega_L \tau_N G_4)^2)} \right\},$$

$$b_4 = 2 \omega_L \tau_N \eta \frac{35 A_4 G_4^2}{16(1 + (4 \omega_L \tau_N G_4)^2)}.$$

Die eingeführten Koeffizienten haben folgende Bedeutung:

- $A'_k$  Richtungskorrelationskoeffizienten der Kaskaden, die nicht über das 87-keV-Niveau führen und daher als unverschobene Korrelationen in Abzug gebracht werden müssen.  
 $\xi$  Bruchteil der Koinzidenzen der nicht über das 87-keV-Niveau führenden Kaskaden.  
 $\eta$  Bruchteil der Koinzidenzen der über das 87-keV-Niveau führenden Kaskaden.

Die störenden Koinzidenzen der Richtungskorrelation  $\xi A'_k$  liessen sich wiederum dadurch bestimmen, dass mit derselben geometrischen Anordnung die Winkelverteilung der 879-keV-Linie mit dem Compton-Untergrund oberhalb der 87-keV-Linie gemessen wurde (Kap. II C). Die Resultate dieser Korrekturmessungen sind:

$$\xi A'_2 = + 0,022 \pm 0,01, \quad \xi A'_4 = + 0,006 \pm 0,002.$$

Die Schwächungsfaktoren  $G_k$  wurden Tabelle I entnommen. Streuungen und Störkoinzidenzen der über das 87-keV-Niveau führenden Kaskaden werden in den Gleichungen 26 und 27 berücksichtigt.

Mit einer Lebensdauer  $\tau_N = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ sec}^{28}$  erhält man durch Lösen der Gleichungen 27 und 26 die in Tabelle V angegebenen temperaturabhängigen  $g$ -Faktoren  $g_{N\text{eff}}$ . Aus den effektiven  $g$ -Faktoren berechnen sich, falls das «Curie-Weiss»-Gesetz gilt, die in Tabelle V zusammengestellten  $g$ -Faktoren  $g_N$ .

$$g_{N\text{eff}} = g_N \left( 1 + \frac{C'}{T - \Theta} \right).$$

Tabelle V.

Messwerte der  $g$ -Faktoren des ersten Rotationsniveaus von  $\text{Dy}^{160}$   
 Kolonne 2 gibt die ohne Berücksichtigung des Paramagnetismus bestimmten  $g$ -Faktoren  $g_{N\text{eff}}$ . Kolonne 3 die daraus berechneten wirklichen  $g$ -Faktoren  $g_N$   
 («Curie-Weiss»-Konstante  $C' = (1955 \pm 40)^\circ \text{ K}$ ).

Temperatur	$g_{N\text{eff}}$	$g_N$
300° K	$2,95 \pm 0,50$	$0,41 \pm 0,08$
540° K	$2,18 \pm 0,35$	$0,48 \pm 0,08$
1333° K	$1,17 \pm 0,20$	$0,48 \pm 0,08$
Mittelwert		$0,46 \pm 0,05$

Es wurden dazu die aus der Elektronenkonfiguration berechnete «Curie-Weiss»-Konstante  $C' = (1955 \pm 40)^\circ \text{ K}$  (Tabelle IV) und eine paramagnetische Curie-Temperatur von  $-(15 \pm 5)^\circ \text{ K}^8$  verwendet. Der Mittel-

wert des bei verschiedenen Temperaturen bestimmten  $g$ -Faktors des ersten Rotationsniveaus von  $^{160}\text{Dy}$  beträgt:

$$g_N = 0,46 \pm 0,05.$$

Die Übereinstimmung der bei verschiedenen Temperaturen bestimmten  $g$ -Faktoren  $g_N$  zeigt, dass das «Curie-Weiss»-Gesetz am Kernort gilt. Zur Veranschaulichung des Gesetzes sind in Figur 16 die auf den Paramagnetismus nicht korrigierten, aus den Richtungskorrelationsmessungen berechneten  $g$ -Faktoren  $g_{N\text{eff}}$  in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade entspricht der theoretisch berechneten «Curie-Weiss»-Konstanten  $C' = 1955^\circ\text{K}$  und dem gefundenen  $g$ -Faktor  $g_N = 0,46$ .

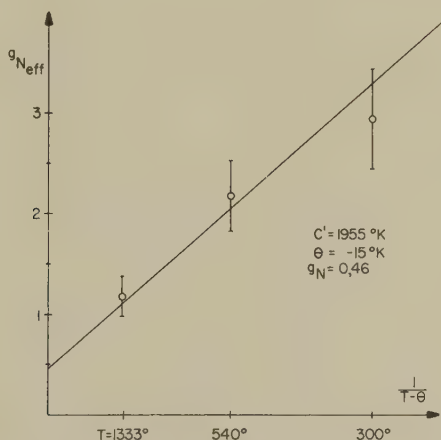


Fig. 16.

Messwerte der effektiven  $g$ -Faktoren  $g_{N\text{eff}}$  des ersten Rotationsniveaus von  $\text{Dy}^{160}$

Die Figur zeigt die Temperaturabhängigkeit der aus den Messungen erhaltenen effektiven  $g$ -Faktoren. Die eingezeichnete Gerade entspricht einer «Curie-Weiss»-Konstanten  $C' = 1955^\circ\text{K}$  (Tab. IV) und dem berechneten  $g$ -Faktor  $g_N = 0,46$  (Tab. V).

Die paramagnetische Curietemperatur wurde zu  $\Theta = -15^\circ\text{K}$  angenommen.

### C. Messung des magnetischen Momentes des ersten Rotationsniveaus von $\text{Er}^{166}$ .

Zur Messung des  $g$ -Faktors des ersten Rotationsniveaus von  $\text{Er}^{166}$  hat folgendes Verfahren gute Dienste geleistet. Man bildete unter einem möglichst günstigen Winkel  $\Theta$  die Messgrösse

$$\varrho(\Theta) = \frac{KR(\Theta, H+) - KR(\Theta, H-)}{KR(\Theta, H+) + KR(\Theta, H-)} \cdot 2. \quad (28)$$

Für den Winkel  $\Theta$  wurden  $(180 + 22,5)^\circ$  und  $(180 - 22,5)^\circ$  gewählt. Die Beeinflussung der Richtungskorrelation der Kaskade

$$0 \xrightarrow{E2} 2 \xrightarrow{E2} 0$$

durch ein äusseres Magnetfeld ist für diese Winkel ungefähr am grössten. Wird durch geeignete Wahl des Magnetfeldes dafür gesorgt, dass  $2 \omega_L \tau_N G_2 \ll 1$  und  $4 \omega_L \tau_N G_4 \ll 1$  sind, erhält man für  $\varrho(\Theta)$  (Gl. 22):

$$\varrho(22,5^\circ) = \frac{3/4 \sqrt{2} A_2 G_2^2 + (5/16 \sqrt{2} + 35/16) A_4 G_4^2}{1 + (1/4 + 3/8 \sqrt{2}) A_2 G_2 + (9/64 + 5/32 \sqrt{2}) A_4 G_4} 2 \omega_L \tau_N. \quad (29)$$

Experimentell wurden  $A_k G_k$  durch Messen der Richtungskorrelation im Magneten, aber ohne Magnetfeld bestimmt. Darauf wurde nach Gleichung (28) die Differenz der Koinzidenzraten bei positivem und negativem Magnetfeld unter den Winkeln  $157,5^\circ$  und  $202,5^\circ$  gemessen. Die in Gleichung (29) vorkommenden Schwächungsfaktoren  $G_k$  wurden Tabelle II entnommen. Aus der Messgrösse  $\varrho(22,5^\circ)$  und der bekannten Lebensdauer des ersten Rotationsniveaus von  $\text{Er}^{166}$  ( $\tau_N = (2,62 \pm 0,09) \cdot 10^{-9}$  sec<sup>32,33</sup>) lässt sich die Larmorfrequenz  $\omega_L$  und daraus der effektive  $g$ -Faktor  $g_{N\text{eff.}}$  bestimmen.

Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 6 und Figur 17 zusammengestellt. Aus der «Curie-Weiss»-Konstanten  $C' = (2118 \pm 50)^\circ\text{K}$  (Tabelle IV) und der paramagnetischen Curietemperatur von  $\Theta = -8^\circ\text{K}^8$ ) berechnet sich der  $g$ -Faktor des ersten Rotationsniveaus von  $^{166}\text{Er}$ :

$$g_N = 0,36 \pm 0,06$$

Wie man aus Figur 17 entnehmen kann, stimmt das «Curie-Weiss»-Gesetz auch in diesem Fall sehr gut. Der gemessene  $g$ -Faktor stimmt mit dem nach dem Rotationsmodell<sup>1)</sup> erwarteten Wert von  $g_R = Z/A \sim 0,4$  überein.

Tabelle VI.

Messwerte des  $g$ -Faktors des ersten Rotationsniveaus von  $^{166}\text{Er}$

Kolonne 2 gibt die ohne Berücksichtigung des Paramagnetismus bestimmten  $g$ -Faktoren  $g_{N\text{eff.}}$ . Kolonne 3 die daraus berechneten wirklichen  $g$ -Faktoren  $g_N$  («Curie-Weiss»-Konstante  $C' = (2118 \pm 50)^\circ\text{K}$ ).

Temperatur	$g_{N\text{eff.}}$	$g_N$
80° K	$8,82 \pm 2,50$	$0,35 \pm 0,10$
300° K	$3,00 \pm 1,00$	$0,38 \pm 0,13$
1333° K	$0,88 \pm 0,25$	$0,34 \pm 0,10$
Mittelwert		$0,36 \pm 0,06$



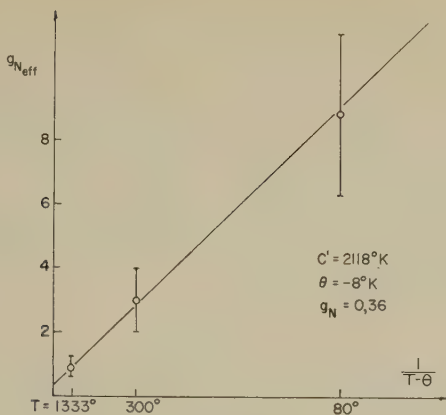


Fig. 17.

Messwerte der effektiven  $g$ -Faktoren des ersten Rotationsniveaus von  $\text{Er}^{166}$

Die Figur zeigt die starke Temperaturabhängigkeit der aus den Messungen erhaltenen effektiven  $g$ -Faktoren  $g_{N\text{eff}}$ .

#### IV. Bestimmung von Lebensdauern aus der Beeinflussung der Richtungskorrelation in einem Ferromagneten

##### A. Einleitung.

Die magnetische Wechselwirkung Hülle-Kern in ferromagnetischen Stoffen kann unter gewissen Annahmen zur Bestimmung von Lebensdauern im Bereich von  $10^{-9}$  –  $10^{-13}$  sec verwendet werden.  $g$ -Faktoren können aus der Beeinflussung der Richtungskorrelation einer  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade bestimmt werden. Die Beeinflussung hängt vom Produkt  $g_N \mu_N H \tau_N 1/\hbar$  ab (Gl. 17). In einem gesättigten Ferromagneten sind alle Elementarmagnete ausgerichtet, und es resultiert am Kernort ein dem angelegten Feld  $H_{\text{ext}}$  paralleles Magnetfeld  $H(0)$ . Das Feld  $H(0)$  kann für die seltenen Erden aus der Elektronenkonfiguration berechnet werden. Bei Kenntnis des  $g$ -Faktors lässt sich dann aus obigem Produkt die Lebensdauer  $\tau_N$  des Zwischenzustandes bestimmen. Infolge der sehr grossen Magnetfelder  $H(0)$  der seltenen Erden von  $10^6$  –  $10^7$  Oersted wird die Richtungskorrelation in einem Ferromagneten bei Lebensdauern  $\tau_N \geq 10^{-13}$  sec merklich beeinflusst.

##### B. Messung der Lebensdauer des ersten Vibrationsniveaus von $\text{Dy}^{160}$ .

Es wurde am Beispiel des  $^{160}\text{Dy}$  versucht, mit Hilfe dieser Methode die Lebensdauer  $\tau_N$  des ersten Vibrationsniveaus zu bestimmen. Dazu wurde

die Richtungskorrelation der Kaskade 299 keV–966 keV (Fig. 3) an einem ferromagnetischen Terbium-Metallzylinder bei 80° K gemessen. Die Versuchsanordnung ist in Figur 18 dargestellt. Der Terbium-Metallzylinder von 0,2 mm Durchmesser und 2 mm Länge wurde zur Berücksichtigung des Entmagnetisierungsfaktors parallel dem externen Feld orientiert. Das Magnetfeld betrug  $11,4 \cdot 10^3$  Oersted. Nach dem im letzten Kapitel beschriebenen Verfahren wurde die Messgrösse  $\varrho(\Theta)$  gebildet. Für  $\Theta$  wurden die Winkel  $(180 + 45)^\circ$  bzw.  $(180 - 45)^\circ$  gewählt, weil an diesen Stellen die Korrelationsfunktion der Kaskade

$$2 \xrightarrow{E1} 2 \xrightarrow{E2} 0$$

besonders stark ändert. Da die zu erwartende Winkelverschiebung sehr klein ist  $2 \omega_L \tau_N \ll 1$ ) und bei der Messung der Richtungskorrelation keine Abschwächung beobachtet wird ( $G_k = 1$ )<sup>13</sup>), gilt (Gl. 22):

$$\varrho(45^\circ) = \frac{KR(45^\circ, H+) - KR(45^\circ, H-)}{KR(45^\circ, H+) + KR(45^\circ, H-)} \quad 2 = \frac{3/2 A_2 + 5/8 A_4}{1 + 1/4 A_2 - 13/32 A_4} \quad 2 \omega_L \tau_N. \quad (30)$$

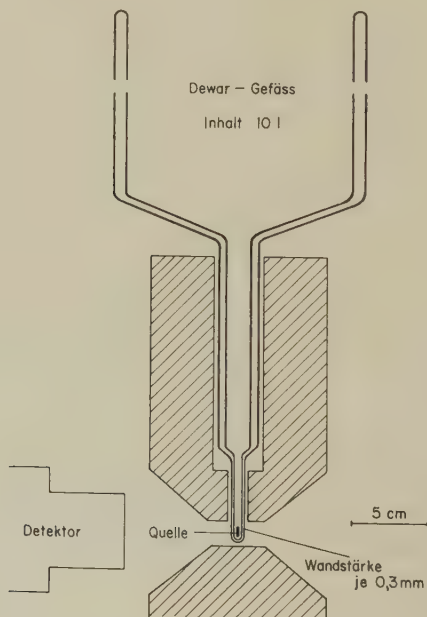


Fig. 18.

Anordnung zur Messung der Richtungskorrelation bei 80° K

Die Quelle befindet sich in einem mit flüssiger Luft gefüllten Dewar-Gefäss. Die Pole des für verschiedene Messungen verwendeten Magneten sind schraffiert eingezeichnet.

Die Terme  $A_k$  wurden, um eventuelle Streuungen und Raumwinkelkorrekturen zu berücksichtigen, im Magneten mit Feld Null gemessen. Die Resultate dieser Messungen sind:

1. ohne Raumwinkelkorrektur  $A_2 = + 0,155 \pm 0,002,$   
 $A_4 = + 0,014 \pm 0,003.$
2. mit Raumwinkelkorrektur  $A_2 = + 0,190 \pm 0,003,$   
 $A_4 = + 0,020 \pm 0,004.$
3. theoretische Werte der Korrelation  $2 \xrightarrow{E1} 2 \xrightarrow{E2} 0$   
 $A_2 = + 0,250,$   
 $A_4 = 0,000.$

Die Diskrepanz zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten entsteht durch die Überlagerung von störenden Koinzidenzen, vor allem durch Koinzidenzen der Kaskade 299 keV–879 keV. Aus dem Messwert  $\varrho = (5,9 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$  und den angenommenen Werten  $H(0) = (6 \pm 2) \cdot 10^6$  Oersted und  $g_N = 0,4 \pm 0,1$  berechnet sich die Lebensdauer des ersten Vibrationsniveaus:

$$\tau_N = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-12} \text{ sec.}$$

Der Fehler des Resultates entsteht erstens durch die Unsicherheit in  $g_N$ , dessen Fehlergrenzen so angenommen wurden, dass der nach dem kollektiven Modell erwartete Wert  $g_N = Z/A \sim 0,4$ , sowie der gemessene  $g$ -Faktor des ersten Rotationsniveaus von  $\text{Dy}^{160}$   $g_N = 0,46 \pm 0,05$  berücksichtigt werden. Zweitens ist das Magnetfeld  $H(0)$  recht unbestimmt, da über die Elektronenhülle in der kurzen Zeit von  $10^{-12}$  sec nach dem  $\beta^-$ -Zerfall nur Annahmen gemacht werden können. Der Wert  $H(0) = 6 \cdot 10^6$  Oersted entspricht dem von KURT<sup>9)</sup> für Tb gemessenen Magnetfeld.

### C. Diskussion.

Die  $\gamma$ -Übergangswahrscheinlichkeit  $T_\gamma$  lässt sich zerlegen in einen nach der Elektrodynamik berechenbaren Anteil  $k \cdot E^{2\lambda+1}$  und die kernstrukturabhängige reduzierte Übergangswahrscheinlichkeit  $B(\lambda)^1$ .

$$T_\gamma = k \cdot E^{2\lambda+1} \cdot B(\lambda), \quad (31)$$

$k$  ist eine Konstante,  $E$  die Energie und  $\lambda$  die Multipolordnung des Überganges. Aus der bekannten Lebensdauer des 87-keV-Zustandes und der gemessenen Lebensdauer des ersten Vibrationsniveaus von  $^{160}\text{Dy}$  lässt

sich das Verhältnis der reduzierten Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen<sup>35)</sup>

$$\frac{B(E 2)_{87}}{B(E 2)_{966}} = \frac{\tau_{N 966} \left( 1 + \alpha_{966} + \frac{I_{879}}{I_{966}} (1 + \alpha_{879}) \right)}{\tau_{N 87} (1 + \alpha_{87})} \cdot \left( \frac{966}{87} \right)^5, \quad (32)$$

$\alpha$  bedeuten die totalen Konversionskoeffizienten der  $\gamma$ -Linien:

$$\alpha_{87} = 6,0 \quad {}^{36)},$$

$$\alpha_{879} = 0,003 {}^{16)},$$

$$\alpha_{966} = 0,003 {}^{16)};$$

$I_{879}/I_{966}$  ist das Verhältnis der Intensitäten der beiden vom 966-keV-Niveau ausgehenden  $\gamma$ -Linien von 966 keV und 879 keV ( $I_{879}/I_{966} = 1,2$  (Fig. 3)). Das Verhältnis der reduzierten Übergangswahrscheinlichkeiten wird damit:

$$\frac{B(E 2)_{87}}{B(E 2)_{966}} = 22.$$

Dieses Verhältnis stimmt überein mit Resultaten, wie sie aus Coulomb-Anregungsmessungen an stark deformierten Kernen gewonnen wurden<sup>37)</sup>.

## V. Schlussbetrachtungen

Die Resultate, die im Lauf der beschriebenen Untersuchungen gewonnen wurden, sind in dreifacher Hinsicht von Bedeutung:

1) Sie ergeben, dass die paramagnetische Wechselwirkung die Richtungskorrelationsmessungen beeinflussen kann. Es wurde am Beispiel der beiden Isotope  $Dy^{160}$  und  $Er^{166}$  gezeigt, wie eine Messung der Richtungskorrelation in Abhängigkeit von der Viskosität einer Flüssigkeit oder eine Temperaturabhängigkeit der Winkelverteilung einer kristallinen Quelle zwischen der Quadrupolwechselwirkung und der paramagnetischen Wechselwirkung zu unterscheiden gestattet.

2) Die Untersuchungen beweisen, dass am Kernort von Paramagnetika ein «Curie-Weißsches» Gesetz gilt. Es wurde gezeigt, dass die aus der Elektronenkonfiguration berechneten «Curie-Weiss»-Konstanten  $C'$  mit der experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente übereinstimmen. Die kernphysikalischen Resultate dieser Untersuchungen sind die  $g$ -Faktoren des ersten Rotationszustandes der beiden  $g$ - $g$ -Kerne  $Dy^{160}$  und  $Er^{166}$ :

$$Dy^{160} \quad g_N = 0,46 \pm 0,05,$$

$$Er^{166} \quad g_N = 0,36 \pm 0,06.$$

3) Schliesslich wurde gezeigt, wie durch Messen der Richtungskorrelation an ferromagnetischen Stoffen Lebensdauern im Bereich von  $10^{-9} - 10^{-13}$  sec bestimmt werden können. Mit Hilfe dieser neuen Methode wurde die Lebensdauer des ersten Vibrationszustandes von  $^{160}\text{Dy}$  gemessen:

$$\tau_N = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-12} \text{ sec.}$$

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER möchte ich für seine Unterstützung und sein förderndes Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

Den Herren P. DEBRUNNER, E. CANTIENI und F. STEINRISSER bin ich für ihre tatkräftige Mithilfe bei den Messungen sehr zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. W. BALTESPERGER danke ich für manchen festkörperphysikalischen Ratschlag.

Speziell möchte ich jedoch Herrn K. ALDER für die vielen belehrenden Diskussionen und sein stetes Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

## VI. Literaturverzeichnis

- 1) K. ALDER, A. BOHR, T. HUUS, B. MOTTELSON und A. WINTHER, *Revs. Modern Phys.* 28, 432 (1956).
- 2) S. G. NILSSON, in Vorbereitung.
- 3) J. DE BOER und J. BERNSTEIN, in Vorbereitung.
- 4) K. ALDER, *Helv. Phys. Acta* 26, 761 (1953).
- 5) A. ABRAGAM und R. V. POUND, *Phys. Rev.* 92, 943 (1953).
- 6) H. KOPFERMANN, *Kernmomente* (Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1956).
- 7) G. LAUKIEN, *Handbuch der Physik* 38/1, 120 (1958) (Springer Verlag, Berlin).
- 8) R. M. BOZORTH, *American Institute of Physics Handbook*, 5-206 (1957) (McGraw-Hill Book Co., New York).
- 9) N. KURTI, *J. Appl. Phys.* 306, 215 (1959).
- 10) J. M. BAKER und B. BLEANEY, *Proc. Phys. Soc. (London)* A68, 267 (1955).
- 11) K. D. BOWERS und J. OWEN, *Rep. Progr. Phys.* 18, 108 (1955) (*Phys. Soc., London*).
- 12) F. H. SPEDDING, S. LEGVOLD, A. H. DAANE und L. D. JENNINGS, *Progress in Low Temperature Physics*, Vol. 2 (Ed. C. J. Gorter, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957).
- 13) S. OFER, *Nuclear Phys.* 5, 331 (1958).
- 14) R. G. ARNS, R. E. SUND und M. L. WIEDENBECK, *Nuclear Phys.* 11, 411 (1959).
- 15) O. NATHAN, *Nuclear Phys.* 4, 125 (1957).
- 16) E. P. GRIGOR'ev, B. S. DZHELEPOV, A. V. ZOLOTAVIN, O. E. KRAFT, B. KRATSIK und L. K. PEKER, *Izvest. Akad. Nauk. USSR. Ser. Fiz.* 22, 101 (1958); *Columbia Tech. Transl.* 22, 99 (1959).
- 17) E. P. GRIGOR'ev, A. V. ZOLOTAVIN und B. KRATSIK, *Columbia Tech. Transl.* 23, 183 (1959).
- 18) M. A. CLARK, *Can. J. Phys.* 38, 262 (1960).

- 19) G. T. EWAN, R. L. GRAHAM und J. S. GEIGER, *Bull. Am. Phys. Soc.* II, 4, 292 (1959).
- 20) J. M. CORK, M. K. BRICE, R. G. HELMER und R. M. WOODS, *Phys. Rev.* 110, 526 (1958).
- 21) J. S. FRASER und J. D. C. MILTON, *Phys. Rev.* 98, 1173 (1955).
- 22) J. MARKLUND, B. VAN NOOIJEN und Z. GRABOWSKI, *Nuclear Phys.* 15, 555 (1960).
- 23) H. ALBERS-SCHÖNBERG, E. HEER und P. SCHERRER, *Helv. Phys. Acta* 27, 637 (1954).
- 24) A. W. SUNYAR, *Phys. Rev.* 93, 1345 (1954).
- 25) R. K. SHELINE, *Revs. Modern Phys.* 32, 1 (1960).
- 26) J. H. VAN VLECK, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (University-Press, Oxford, 1932).
- 27) R. J. ELLIOTT und K. W. H. STEVENS, *Proc. Roy. Soc. (London)* 218, 553 (1953).
- 28) F. K. MCGOWAN, *Phys. Rev.* 85, 142 (1952).
- 29) J. KANAMORI und K. SUGIMOTO, *J. Phys. Soc. Japan* 13, 754 (1958).
- 30) B. BLEANEY, *Proc. Phys. Soc. (London)* A 68, 937 (1955).
- 31) W. BALTENSPERGER, mündliche Mitteilung.
- 32) M. BIRK, G. GOLDRING und Y. WOLFSON, *Phys. Rev.* 116, 730 (1959).
- 33) R. L. GRAHAM, J. L. WOLFSON und M. A. CLARK, *Nuclear Data Sheets* (1959).
- 34) W. H. THOBURN, S. LEGVOLD und F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.* 112, 56 (1958).
- 35) S. A. MOSZKOWSKI, *Beta- and Gamma-ray Spectroscopy* (Ed. K. Siegbahn, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1955).
- 36) M. E. ROSE, *Internal Conversions Coefficients* (North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1958).
- 37) K. ALDER, mündliche Mitteilung.



## Monoenergetische Positronen

von **H. J. Leisi, J. H. Brunner, C. F. Perdrisat und P. Scherrer**

Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

(15. VIII. 1960)

*Summary.* Experimental proof of a nuclear de-excitation process which is characterised by the emission of monoenergetic positrons is given. This process, predicted by SLIV, was observed following the electron capture decay of  $^{206}\text{Bi}$  to the 3,403 MeV level of  $^{206}\text{Pb}$ . From the measured intensity of the « $K$ -positron line» the ratio of the nuclear life time to the life time of the vacancy in the electronic  $K$ -shell has been computed. Using data of atomic level widths we find for the total nuclear life time of the 3403 MeV state  $\tau = 1,8 \times 10^{-15}$  s. The transition probabilities for gamma-rays emitted from this level are computed from the relative transition intensities and compared with some general predictions of the shell model.

### I. Einleitung

Die Kernspektroskopie hat in den letzten Jahren eine grosse Zahl experimenteller Daten über Niveauspektren und Eigenschaften von Kernzuständen geliefert. Parallel dazu haben sich verschiedene Modellvorstellungen des Atomkerns gebildet, welche mit Hilfe dieses experimentellen Materials geprüft und fortwährend verfeinert wurden, so dass wir thute ein Bild der Atomkerne besitzen, das uns erlaubt, einen grossen Teil ihrer Eigenschaften zu verstehen.

Ein äusserst wichtiger Beitrag zu diesem Verständnis der Kerne stammt aus Resultaten von Untersuchungsmethoden, die auf der Wechselwirkung des Kerns mit dem elektromagnetischen Strahlungsfeld beruhen. Diese Prozesse, wie z.B. Gammaemission, Innere Konversion, Coulombanregung, sind nach der Quantenelektrodynamik im Prinzip in allen Einzelheiten berechenbar, vorausgesetzt allerdings, dass das Niveauspektrum der Kerne und insbesondere die Wellenfunktionen der Kernzustände bekannt sind. Umgekehrt gibt uns ein Vergleich der experimentellen Resultate mit den theoretischen Rechnungen der Elektrodynamik Einblick in die Kernstruktur. Es lassen sich charakteristische Kerngrössen wie Spin, Parität, elektrische und magnetische Momente sowie Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmen und mit den entsprechenden Werten, welche die Kernmodelle voraussagen, vergleichen.

Die «Monoenergetische Positronbildung», wie sie von SLIV<sup>1)</sup> vorausgesagt und berechnet wurde, ist ein neuer elektromagnetischer Kernprozess. Wie die Innere Konversion und die Innere Paarbildung konkurrenziert sie die Gammaemission. Das Verhältnis von Übergangsintensität des Prozesses und Intensität der Gammastrahlung ist – wie bei den erwähnten Prozessen – eine Funktion der Zerfallsenergie, der Kernladungszahl und der Multipolordnung des Übergangs. Im Gegensatz zur Inneren Konversion und Inneren Paarbildung hängt dieses Verhältnis bei der Monoenergetischen Positronbildung zusätzlich von der Lebensdauer des Kerns im Ausgangszustand ab. Bei bekanntem Zerfallsschema kann diese Lebensdauer aus der gemessenen Intensität der Positronen bestimmt werden. Die Monoenergetische Positronbildung hat eine Bedeutung als Methode zur Bestimmung von Kernlebensdauern im Bereich von  $\tau \sim 10^{-14} - 10^{-17}$  sec.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns in erster Linie die Aufgabe gestellt, die Monoenergetische Positronbildung experimentell nachzuweisen. Es liegen zwar Messungen über Monoenergetische Positronen von RaC' vor<sup>20)</sup>. Diese Resultate scheinen jedoch kritisiert worden zu sein<sup>21)</sup>. Sie sind in den neueren Veröffentlichungen von SLIV<sup>1)</sup> nicht mehr erwähnt.

Im anschliessenden zweiten Teil erläutern wir den Prozess und geben Ausdrücke für die Intensität der Positronlinien. Messmethode und Apparat werden im dritten Teil beschrieben. Die Positronenmessungen des <sup>206</sup>Bi-Zerfalls, speziell die K-Linienmessung und die aus ihr folgenden Gamma-Übergangswahrscheinlichkeiten, sind in einem vierten Abschnitt enthalten.

Im fünften Teil, welcher der Diskussion der Resultate gewidmet ist, vergleichen wir kurz die Messungen mit der Theorie der Monoenergetischen Positronbildung. Die gemessenen Gamma-Matrixelemente werden mit den Einteilchen-Übergangswahrscheinlichkeiten verglichen und auf Grund der Vorstellungen der Schalenmodelltheorie von <sup>206</sup>Pb diskutiert. In einem Anhang geben wir schliesslich, gestützt auf Literaturdaten, eine Zusammenstellung über Werte von Atomniveaubreiten mittelschwerer und schwerer Atome. Sie dienen als Bezugsgrössen zur Bestimmung der Kernniveaubreiten.

## II. Monoenergetische Positronbildung als Konkurrenzprozess zur inneren Paarbildung

### A. Zur Theorie des Prozesses

Wir erläutern die Monoenergetische Positronbildung an Hand eines einfachen Kernzerfalls. Der Zustand  $i$  (Energie  $E_i$ ) eines Kerns werde – vom Nachbarkern ausgehend – durch K-Einfang angeregt. Der Kern zer-

falle durch Gammaemission oder ihre Konkurrenzprozesse in einen Endzustand  $f$  (Energie  $E_f$ ), wobei die Zerfallsenergie  $W = E_i - E_f$  grösser als die doppelte Ruheenergie des Elektrons sein soll.

Im Anfangszustand des interessierenden Prozesses befindet sich der Kern im Zustand  $i$ , und seine  $K$ -Schale besitzt, als Folge des  $K$ -Einfangs, einen freien Elektronenplatz. Das System Kern-Elektronenhülle tritt in Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld. Es bildet sich ein (virtueller) Zwischenzustand, in welchem das elektromagnetische Feld angeregt ist und der Kern vom Zustand  $i$  in den Zustand  $f$  übergegangen ist. Das Strahlungsfeld materialisiert sich in ein Elektron-Positron-Paar, dessen Elektron den freien Platz in der  $K$ -Schale einnimmt. Das Positron wird vom Kern emittiert, indem es die restliche Zerfallsenergie aufnimmt. Es handelt sich um einen elektromagnetischen Prozess, der formal analog beschrieben werden kann wie die Innere Paarbildung oder die Innere Konversion: Durch Absorption der elektromagnetischen Feldenergie des Zwischenzustandes wird ein Elektron von einem Energiezustand in einen andern gehoben, in unserem Fall von einem Zustand negativer Energie in einen solchen positiver Energie. Das entstandene Loch unter den vollbesetzten Elektronenzuständen negativer Energie repräsentiert das Positron. Der Unterschied zwischen Monoenergetischer Positronbildung und Innerer Paarbildung beispielsweise besteht lediglich darin, dass der Endzustand des Elektrons im ersten Fall der gebundene Zustand eines  $K$ -Elektrons ist, während im Fall der Inneren Paarbildung das Elektron einen freien Zustand einnimmt (siehe Fig. 1).

Die kinetische Energie des Positrons beträgt:

$$E_K = W - 2 m c^2 + B_K, \quad (1)$$

wobei  $B_K$  der Betrag der Bindungsenergie des  $K$ -Elektrons ist. Die Energie des Positrons ist also um die  $Z$ -Bindungsenergie grösser als die Maximalenergie der inneren Paarpositronen desselben Übergangs. Der Prozess ist energetisch dann möglich, wenn  $W > 2 m c^2 - B_K$ .

Monoenergetische Positronbildung ist ausser in der  $K$ -Schale auch in anderen Elektronenschalen möglich. Die Positronen, deren Paarpartner in der  $X$ -Schale eingefangen wurden, werden wir mit « $X$ -Positronen» ( $K$ -Positronen,  $L_1$ -Positronen usw.) bezeichnen.

### B. Intensität der Positronenlinien

Unter der Voraussetzung, dass das Loch in der Elektronenhülle beliebig lange lebt, lässt sich die Übergangswahrscheinlichkeit für Monoenergetische Positronbildung als Funktion eines Kernmatrixelementes, der Zerfallsenergie  $W$ , der Ordnungszahl  $Z$  sowie der Multipolordnung des Über-

gangs berechnen. Das Kernmatrixelement ist identisch mit dem Matrixelement des entsprechenden Gammaübergangs, so dass sich, analog zur Inneren Paarbildung oder Inneren Konversion, ein «Koeffizient der Monoenergetischen Positronbildung» definieren lässt, der in guter Näherung kernstrukturabhängig ist:

$$\alpha_{e+}^X = \frac{T_{e+}^X}{T_\gamma} \quad (2)$$

(Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten für Monoenergetische Positronbildung und Gammaemission).

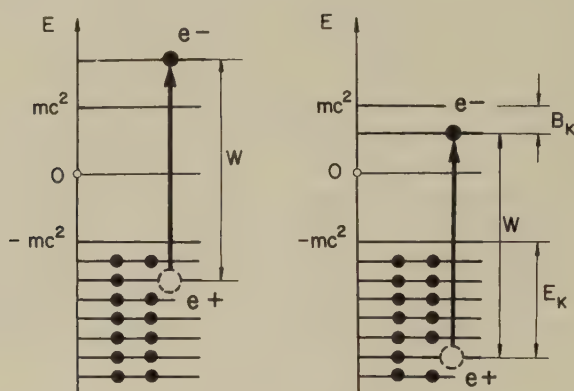


Fig. 1

Innere Paarbildung (links) und Monoenergetische Positronbildung (rechts)

SLIV<sup>1)</sup> gibt explizite Ausdrücke für  $\alpha_{e+}^K$  im Fall der elektrischen Dipol- und Quadrupolstrahlung sowie der magnetischen Dipolstrahlung an. Es sind Resultate einer relativistischen Rechnung für einen punktförmigen Kern, unter Vernachlässigung von «Screening-Effekten». Er diskutiert die Monoenergetische Positronbildung auch im Falle eines Monopolübergangs. Die Resultate sind teilweise graphisch dargestellt (siehe z. B. Fig. 2).

Bis jetzt haben wir angenommen, dass ein Loch in der Elektronenhülle, das z. B. durch  $K$ -Einfang entstanden ist, während des ganzen Zerfallsprozesses bestehen bleibt. In Wirklichkeit aber wird ein solches Loch in sehr kurzer Zeit (Größenordnung  $10^{-17}$  sec bei schweren Atomen) durch ein Elektron einer äusseren Schale aufgefüllt (Röntgenemission, Augereffekt). Nur dann, wenn die Lebensdauer  $\tau$  des Kernzustandes  $i$  sehr viel kleiner ist als die Lebensdauer  $\tau_K$  des  $K$ -Lochzustandes, ist die Zahl der pro Gammaquant emittierten  $K$ -Positronen gleich dem vorher definierten

Koeffizienten  $\alpha_{e+}^K$ . Im folgenden wollen wir für ein allgemeines Zerfallschema die Zahl der emittierten monoenergetischen Positronen berechnen. Wir beschränken uns zunächst auf  $K$ -Positronen, wobei wir nicht mehr voraussetzen, dass das  $K$ -Loch durch  $K$ -Einfang erzeugt wird; es kann auch durch eine dem Zustand  $i$  vorangehende Innere  $K$ -Konversion entstanden sein. Ferner soll der Kern aus dem Zustand  $i$ , ausser in den Zustand  $f$ , noch in andere Niveaus zerfallen können.

Wir verwenden folgende Bezeichnungen:

- $Z$  Anzahl Zerfälle pro Zeiteinheit in den Zustand  $i$ .  
 $P_K$  Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Zustand  $i$  durch einen Prozess angeregt wird, der ein Loch in der  $K$ -Schale erzeugt ( $K$ -Einfang oder  $K$ -Konversion).  
 $\tau$  Totale Lebensdauer des Kernzustandes  $i$ .  
 $\tau_K$  Lebensdauer des  $K$ -Lochzustandes der Atomhülle.  
 $T_{e+}^K$  Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zwischen den Zuständen  $i$  und  $f$  für Monoenergetische Positronbildung in der  $K$ -Schale bei permanent vorhandenem  $K$ -Loch.  
 $T_\gamma$  Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zwischen den Zuständen  $i$  und  $f$  für Gammaemission.  
 $T_{\text{tot}}$  Totale Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zwischen den Zuständen  $i$  und  $f$ .  
 $N_{e+}^K$  Pro Zeiteinheit emittierte Zahl von  $K$ -Positronen des Übergangs  $i \rightarrow f$ .  
 $N_\gamma$  Pro Zeiteinheit emittierte Zahl von Gammaquanten des Übergangs  $i \rightarrow f$ .

Die Zahl der pro Zeiteinheit emittierten  $K$ -Positronen ergibt sich zu:  $N_{e+}^K = Z \cdot P_K \cdot P \cdot T_{e+}^K / T_{\text{tot}}$ , wobei  $P$  die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass ein Kern im Zustand  $i$  mit einem Loch in der  $K$ -Schale zerfällt, ohne dass das  $K$ -Niveau durch ein Hüllenelektron wieder besetzt wurde. Sie hängt von  $\tau$  und  $\tau_K$  ab, und zwar in folgender Weise:  $P = \tau_K / (\tau + \tau_K)$ . Ferner gilt:  $N_\gamma = Z \cdot T_\gamma / T_{\text{tot}}$ . Zusammen mit der Beziehung (2) erhalten wir für die pro Gammaquant emittierte Zahl der  $K$ -Positronen des Übergangs  $i \rightarrow f$ :

$$\frac{N_{e+}^K}{N_\gamma} = P_K \cdot \alpha_{e+}^K \cdot \frac{\tau_K}{\tau + \tau_K}. \quad (3)$$

Wir unterscheiden zwei Grenzfälle:

$$\text{a) } \tau \ll \tau_K: \quad \frac{N_{e+}^K}{N_\gamma} \cong P_K \cdot \alpha_{e+}^K. \quad (3a)$$

Die Zahl der  $K$ -Positronen ist unabhängig von  $\tau$  und  $\tau_K$  und nimmt einen maximalen Wert an.



$$\text{b) } \tau \gg \tau_K: \quad \frac{N_{e+}^K}{N_\gamma} \cong P_K \cdot \alpha_{e+}^K \cdot \frac{\tau_K}{\tau} \quad (3b)$$

Die pro Gammaquant emittierte Zahl der  $K$ -Positronen ist proportional zum Verhältnis der Lebensdauer des  $K$ -Lochs und der Kernlebensdauer des Ausgangszustandes.

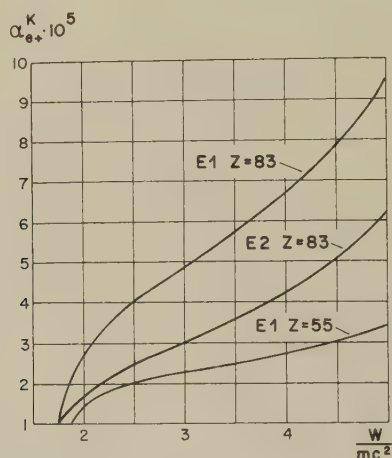


Fig. 2

Koeffizienten der Monoenergetischen Positronbildung nach SLIV<sup>1)</sup>  
(Für weitere Daten siehe SLIV<sup>1)</sup>)

Die Formel (3) lässt sich auch auf die  $L$ -Positronenbildung anwenden. Es ist aber zu beachten, dass  $L$ -Positronen nicht nur als Folge eines  $L$ -Einfangs oder einer vorangehenden  $L$ -Konversion entstehen können. Die Folgeprozesse eines  $K$ -Einfangs oder einer  $K$ -Konversion erzeugen Löcher in der  $L$ -Schale, die eine zusätzliche Möglichkeit zur  $L$ -Positronbildung geben. Wir beschränken uns hier auf den praktisch interessanten Fall einer gegenüber den Lebensdauern der  $K$ - und  $L$ -Lochzustände grossen Kernlebensdauer. Zur Veranschaulichung betrachten wir die Verhältnisse, wie sie beim Elektroneneinfang eines schweren Kerns vorliegen. Die  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -Einfangswahrscheinlichkeit vernachlässigen wir gegenüber der  $L_I$ -Einfangswahrscheinlichkeit.

Die Auger-Übergangswahrscheinlichkeit eines in der  $K$ -Schale ionisierten Atoms ist klein gegenüber der Röntgenemissionswahrscheinlichkeit. Die weitaus intensivsten Röntgenübergänge sind elektrische Dipolübergänge. Es genügt deshalb, als Folgeprozesse einer Ionisation in der  $K$ -Schale die Röntgenübergänge von  $p$ -Elektronen ( $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -Schale)



zu betrachten. Die Erzeugung von  $L_I$ -Lochzuständen als Folge des  $K$ -Einfangs kann somit vernachlässigt werden. Unter diesen Voraussetzungen berechnet sich die Zahl der pro Gammaquant emittierten  $L$ -Positronen zu:

$$\frac{N_{e+}^L}{N_\gamma} = \dot{P}_{L_I} \cdot \alpha_{e+}^{L_I} \frac{\tau_{L_I}}{\tau} + P_K \left( f_{KL_{II}} \cdot \alpha_{e+}^{L_{II}} \frac{\tau_{L_{II}}}{\tau} + f_{KL_{III}} \cdot \alpha_{e+}^{L_{III}} \frac{\tau_{L_{III}}}{\tau} \right). \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

$P_X$  Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Ausgangszustand durch  $X$ -Einfang angeregt wird.

$f_{KL_i}$  Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Besetzungsprozess des  $K$ -Loches ein Loch in der  $L_i$ -Schale erzeugt.

$\tau_{L_i}$  Lebensdauer des Lochzustandes der  $L_i$ -Schale.

Der erste Term in Formel (4) rührt vom  $L$ -Einfang her, der zweite Term berücksichtigt die  $L$ -Positronen, die als Folge eines  $K$ -Einfanges emittiert werden.

### C. Methode zur Lebensdauerermessung von Kernzuständen

Falls  $\tau \gtrsim \tau_K$  hängt die Intensität monoenergetischer  $K$ -Positronen vom Koeffizienten  $\alpha_{e+}^K$ , der von SLIV berechnet wurde, von der  $K$ -Einfangswahrscheinlichkeit  $P_K$ , die sich aus einem bekannten Zerfallsschema bestimmen lässt, sowie von  $\tau_K$  und  $\tau$  ab (vergleiche Formel (3)).  $\tau_K$  ist mittels der Heisenbergschen Unschärferelation mit der Übergangswahrscheinlichkeit der Folgeprozesse des in der  $K$ -Schale ionisierten Atoms verknüpft. Diese Prozesse sind  $K$ -Röntgenemission und Augereffekt. Werte von  $\tau_K$  sind beispielsweise aus Linienbreitenmessungen von Röntgenstrahlen bekannt, so dass sich mit Hilfe der Formel (3) bzw. (3b) aus der experimentell zu bestimmenden  $K$ -Positronenintensität die Lebensdauer  $\tau$  des Kernzustandes berechnen lässt.

Die Methode beruht auf dem Vergleich der Niveaubreite des Kernzustandes mit Atomniveaubreite. Experimentelle Werte über Atomniveaubreiten lassen sich einerseits aus Linienbreitenmessungen von Emissionsröntgenlinien und andererseits aus einer Analyse der Breiten der Absorptionskanten gewinnen. Die Breite der Absorptionskante liefert direkt die Breite des entsprechenden Ionisationszustandes. Die Linienbreite der Emissionslinie ist gleich der Summe der Niveaubreiten von Anfangs- und Endzustand.

Eine andere Methode, speziell zur Bestimmung von  $K$ -Niveaubreiten geeignet, umgeht die Schwierigkeiten der röntgenspektroskopischen

Linienbreitenmessung. Sie basiert auf berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten für Röntgenemission, aus welchen die Strahlungsbreite des  $K$ -Niveaus bestimmt wird. Mit Hilfe von gemessenen  $K$ -Fluoreszenzausbeuten berechnet man daraus die totale  $K$ -Niveaubreite.

In einem Anhang ist eine vollständige Zusammenstellung sowohl der röntgenspektroskopischen Daten als auch der Resultate der soeben erläuterten Methode gegeben ( $K$ - und  $L$ -Niveaubreiten für  $Z > 40$ . Ergebnis für  $K$ -Niveaubreiten siehe Fig. 3).

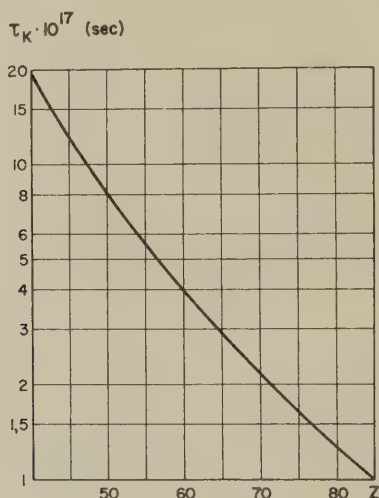


Fig. 3

Lebensdauern der  $K$ -Lochzustände (nach Formel (9), Anhang)

### III. Apparatur zur Messung schwacher Positronenintensitäten

#### A. Messmethode

Die Koeffizienten der Positronbildung  $\alpha_{e+}^K$  stellen eine obere Grenze für die Zahl der pro Gammaquant emittierten  $K$ -Positronen dar ( $\tau < \tau_K$ ). Im allgemeinen wird man mit Kernlebensdauern zu tun haben, die viel grösser sind als  $\tau_K$ , so dass die Positronenintensität um mehrere Zehnerpotenzen kleiner sein kann.

Es stellt sich das Problem, Monoenergetische Positronen nachzuweisen, deren Intensität vielleicht  $10^{-5} - 10^{-9}$  mal kleiner ist als die Gammaintensität derselben Quelle. Die Quelle emittiert ferner eine mit der Gammaintensität vergleichbare Zahl von Elektronen (Konversionselektronen, eventuell auch Elektronen eines Betazerfalls) sowie Positronen, die eine

ca.  $10^{-4}$  mal kleinere Intensität haben (Innere Paarpositronen und eventuell Positronen eines Betazerfalls).

Als ersten Energieanalysator der Positronen verwenden wir ein Linsenspektrometer mit möglichst vollkommener Elektron-Positron-Trennung. Die Impulse eines Kristalldetektors werden mit Hilfe eines 20-Kanal-Impulsanalysators nach ihrer Höhe sortiert. Die Impulse, welche den durch das Magnetfeld des Spektrometers ausgewählten Positronen entsprechen, können durch diese zweite Energieanalyse von Untergrundstößen teilweise getrennt werden.

Wir können die Untergrundstöße, die zu erwarten sind, nach ihrem Ursprung folgendermassen charakterisieren:

- a) Untergrund ohne Quelle: thermischer Untergrund des Photomultipliers, kosmische Strahlung usw.
- b) Sekundärelektronen der Gammastrahlung, erzeugt in der umliegenden Materie oder im Kristall selber (vor allem Compton- und Photoelektronen).
- c) Direkt von der Quelle emittierte Positronen im Energiebereich der Monoenergetischen Positronen (eventuell innere Paarpositronen und Positronen eines Betazerfalls).

Falls die Totalzahl der von der Quelle emittierten Positronen viel kleiner ist als die Zahl der emittierten Gammaquanten, lassen sich die Untergrundstöße der Sorte a) und b) nach einer einfachen Methode direkt messen. Ein Plexiglasabsorber, dessen Dicke so gewählt ist, dass er die zu messenden Positronen vollständig absorbiert, wird unmittelbar vor die Quelle gebracht (siehe Fig. 4), so dass die im Spektrometer fokussierten Positronen gestoppt werden. Der Absorber ist von aussen beweglich, so dass für jeden Magnetstrom eine Messung mit und ohne Absorber gemacht werden kann. Ohne Absorber registriert man die von der Quelle emittierten Positronen einer gewissen Energie sowie Untergrundstöße der Art a) und b). Mit Absorber misst man den Untergrund a) unverändert und im wesentlichen auch denselben Untergrund b), denn die Verschiebung des Absorbers ändert die Gammaverteilung im Quellraum des Spektrometers, die für die Erzeugung von Sekundärelektronen verantwortlich ist, nur wenig. Da sich der Absorber in der unmittelbaren Nähe der Quelle befindet, können die im Plexiglas erzeugten Compton- und Photoelektronen zufolge der Elektron-Positron-Trennung den Detektor nicht erreichen. Nur Positronen der Äusseren Paarbildung, erzeugt an der Oberfläche des Absorbers, können zur Messung mit Absorber einen Beitrag liefern. Wegen der kleinen Kernladungszahl des Absorbermaterials ist die Intensität dieser Positronen in der Regel klein gegenüber der Positronenintensität der Quelle. (Im Fall einer  $\text{El-Strahlung}$  von 1,7 MeV,

$Z = 82$ , ergibt eine grobe Abschätzung, dass die Zahl der aus dem Plexiglas austretenden Paarpositronen ca. 400 mal kleiner ist als die Zahl der Positronen der Inneren Paarbildung, welche die Quelle emittiert). Wir registrieren also mit Plexiglasabsorber direkt die Untergrundstöße der Sorte a) und b). Die Subtraktion des so erhaltenen Spektrums des Impulsanalysators vom Spektrum der Messung ohne Absorber liefert das Impulsspektrum der von der Quelle emittierten Positronen allein. Dieses «Differenzspektrum» zeigt im wesentlichen eine Linie, deren Breite durch die Auflösung des Kristalls gegeben ist. Die Summe der Stöße im Gebiet dieser Linie tragen wir als Funktion des Magnetstromes auf und erhalten auf diese Weise das Positronenspektrum, wie es die Quelle emittiert.

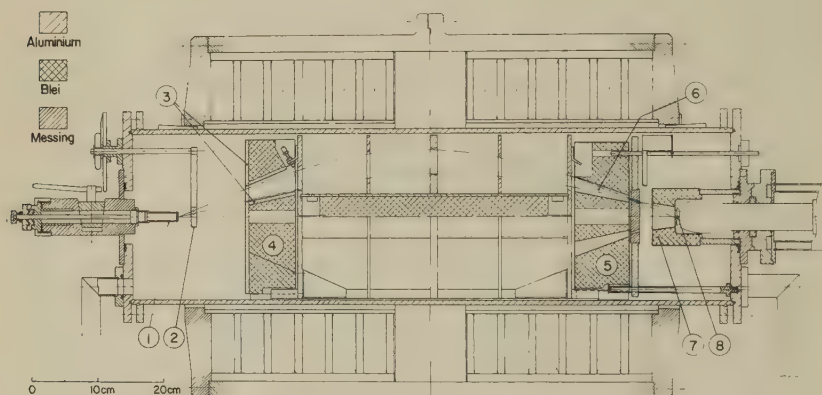


Fig. 4

## Linsenspektrometer

1. Quellhalter (Plexiglas); 2. Plexiglasabsorber, beweglich; 3. Plexiglasauskleidung;  
4. Bleiabschirmung I; 5. Bleiabschirmung II; 6. Helikoidalblenden (Messing);  
7. Detektorabschirmung; 8. Anthracenkristall.

Die beschriebene Methode zur Messung von Positronen ist dann anwendbar, wenn die Positronenintensität der Quelle mindestens eine Größenordnung kleiner ist als ihre Gammaintensität. Falls die beiden Intensitäten vergleichbar sind, wird die Untergrundmessung mit Absorber zufolge der Annihilationsstrahlung der im Absorber gestoppten Positronen verfälscht.

## B. Das Positron-Spektrometer

Am Linsenspektrometer<sup>40)</sup> wurden einige wichtige Änderungen vorgenommen (siehe Fig. 4).

*Elektron-Positron-Trennung.* Da die Quelle sehr viel mehr Elektronen als Positronen emittiert, muss die Güte ihrer Trennung höchsten Anforderungen genügen. Aus zwei Gründen haben wir verzichtet, die Elektron-Positron-Trennung durch Helikoidalblenden der üblichen Art zu realisieren. Die von Helikoidalblenden aufgefangenen Elektronen werden teilweise gestreut und haben die Möglichkeit, doch in den Detektor zu gelangen. Zudem sind Helikoidalblenden in der Regel einer starken Gammastrahlung ausgesetzt, die Sekundärelektronen auslöst und auf diese Weise den Untergrund erhöht. Wir trennen Elektronen und Positronen mit Hilfe der beiden Bleiabschirmungen I und II (siehe Fig. 4), wobei wir einen Raumwinkelverlust des Spektrometers von 58% in Kauf nehmen. Die Bleiabschirmungen lassen nur eine azimutale Öffnung von  $152^\circ$  für die Teilchenbahnen frei. Die Öffnungen der beiden Abschirmungen sind derart gegeneinander verschoben, dass Positronen, welche die erste Öffnung passieren, ebenfalls die Öffnung der zweiten Bleiabschirmung ungehindert durchfliegen können, während die Elektronen an der Abschirmung II gestoppt werden. (Diese Elektronen haben eine geringe Wahrscheinlichkeit, durch die enge Öffnung der Abschirmung II in den Detektor gestreut zu werden.) Die exakte Bestimmung der Winkelposition der beiden Abschirmungen erfolgte auf Grund von berechneten Drehwinkeln der Teilchen, gestützt auf Magnetfeldmessungen. Die Öffnungen in den Abschirmungen wurden so gewählt, dass die Elektron-Positron-Trennung auch für einen Drehwinkel, der gegenüber dem berechneten um  $12^\circ$  abweicht, gewährleistet bleibt. Später durchgeführte experimentelle Bestimmungen des Drehwinkels mittels Filmaufnahmen stimmten mit dem berechneten Wert auf  $1^\circ$  überein.

*Sekundärelektronen.* Die zweite Funktion der Bleiabschirmung I ist die Abschirmung des Spektrometers gegen die direkte Gammastrahlung der Quelle. Testmessungen mit einer  $\text{Co}^{60}$ -Quelle zeigen, dass der Sekundärelektronenuntergrund durch diese Abschirmung mindestens um einen Faktor 5 verkleinert wird. In der Öffnung der Bleiabschirmung II, die ihrerseits den Detektor gegen Compton-Gammastrahlen und Sekundärelektronen schützt, befinden sich drei Helikoidalblenden. Die Aufgabe dieser Blenden besteht darin, Sekundärelektronen zu stoppen, die nicht dieselbe Richtung haben wie die fokussierten Positronen. In dieser Position sind die Blenden gut gegen direkte Gammastrahlung abgeschirmt; an ihrer Oberfläche ausgelöste Sekundärelektronen geben einen unbedeutenden Beitrag zum Untergrund. Die Quellelektronen erreichen die Blenden nicht direkt, so dass kaum mit Streuungen in den Detektor gerechnet werden muss.

Die Helikoidalblenden sind so dimensioniert, dass auch ohne Bleiabschirmung I eine Elektron-Positron-Trennung gewährleistet wäre.



*Streuелеktronen.* Um die Streuung von Quellelektronen minimal zu halten, wurde die ganze Öffnung der Bleiabschirmung I sowie ihre quellseitige Fläche mit Plexiglas bekleidet. Eine geerdete Aquadacschicht an der Oberfläche vermeidet Aufladungseffekte.

*Detektor.* Ein 2,5 mm dicker Anthracenkristall ist durch einen 16 cm langen Plexiglaslichtleiter mit einem Photomultiplier vom Typ EMI 6260 verbunden. Der Kristall ist mit einer  $5\mu$  dicken Aluminiumfolie zugedeckt.

*Auflösung und Raumwinkel.* Die Auflösung des Linsenspektrometers beträgt 1,5%, sein Raumwinkel 0,55% (Raumwinkel ohne Elektron-Positron-Trennung: 1,48%).

*Testmessungen.* Die Wirkung der Abschirmungen und Blenden auf den Untergrund wurde mit einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle von ca. 2 mc untersucht. Ohne Quelle registrieren wir 1,7 Untergrundstösse pro min. (Untergrundstösse der Art a)). Der Sekundärelektronenuntergrund der Co-Quelle für Positronen zwischen 300 keV und 700 keV beträgt 2 – 10 Stösse/min (Untergrund der Art b)). (Die angeführten Stosszahlen sind totale Stosszahlen des Differenzspektrums im Gebiet der Linienbreite).

Zur Prüfung der Messmethode wurde eine starke  $^{152}\text{Eu}$ -Quelle (ca. 8 mc) in einem Energiegebiet gemessen, in welchem keine Quellpositronen zu erwarten sind (zwischen 750 keV und 950 keV). Die «Positronenintensität» betrug hier weniger als 0,6 Stösse/min.

#### IV. Das Positronenspektrum von $^{206}\text{Bi}$

##### A. Zur Wahl des $^{206}\text{Bi}$ -Zerfalls

Zum Nachweis der Monoenergetischen Positronbildung wählten wir den Elektroneneinfang von  $^{206}\text{Bi}$ , der in das 3,403-MeV-Niveau von  $^{206}\text{Pb}$  führt. Dieses Niveau emittiert eine intensive El-Strahlung von 1,72 MeV (siehe Fig. 5).

Die Gründe dieser Wahl sind die folgenden:

- 1) Das Ausgangsniveau von 3,403 MeV zerfällt unter Emission einer elektrischen Dipolstrahlung (siehe Abschnitt C). Die Einteilchen-Abschätzung liefert für solche Übergänge die kleinsten Lebensdauern. Ferner sind die Koeffizienten der Monoenergetischen Positronbildung für El-Übergänge am grössten (siehe Fig. 2).
- 2) Der 1,72-MeV-Übergang hat die grösste Energie aller bekannten Gammastrahlen des Zerfalls. Infolgedessen sind im Energiegebiet der Positronenlinien des 1,72-MeV-Übergangs keine inneren Paarpositronen zu erwarten, die einen Untergrund erzeugen könnten.



- 3) Zu Beginn unserer Untersuchungen war kein Positronenspektrum eines Betazerfalls bekannt, so dass im Gebiet der Positronenlinien ein kleiner Positronenuntergrund zu erwarten war.

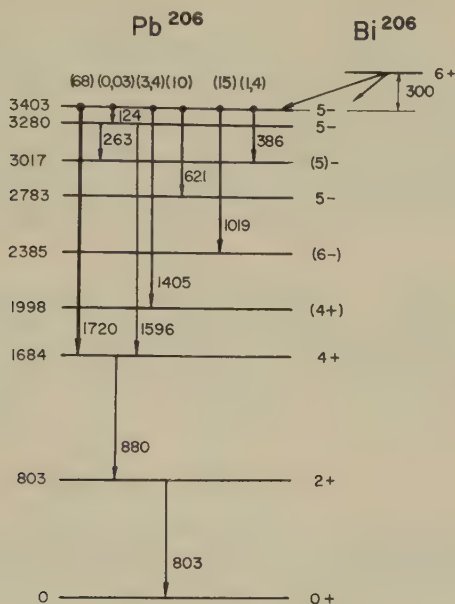


Fig. 5

Partielles Zerfallsschema von  $^{206}\text{Bi}$  nach ALBURGER und PRYCE<sup>2)</sup>. Energien in keV; Gammaintensitäten in Klammern (nach Tab. 3).

### B. Quellenherstellung

Natürliches, spektroskopisch reines Blei liessen wir im Cyclotron der Universität Birmingham mit Deuteronen bestrahlen. Die  $^{206}\text{Bi}$ -Aktivität entsteht nach der Reaktion  $^{206}\text{Pb}(d, 2n)^{206}\text{Bi}$ . Eine Störaktivität, die durch Deuteronbestrahlung von Blei gebildet werden kann, ist  $^{205}\text{Bi}$ . In diesem Zerfall ist ein Positronenspektrum von 925 keV Grenzenergie bekannt<sup>4)</sup>.  $^{205}\text{Bi}$  kann durch die beiden Reaktionen  $^{206}\text{Pb}(d, 3n)^{205}\text{Bi}$  und  $^{204}\text{Pb}(d, n)^{205}\text{Bi}$  entstehen. Der Schwellenwert der  $(d, 3n)$ -Reaktion liegt etwa bei 14 MeV<sup>5, 4)</sup>. Um das Verhältnis von  $^{206}\text{Bi}$ - und  $^{205}\text{Bi}$ -Aktivität möglichst gross zu haben, wählten wir eine Bestrahlungsenergie von ca. 15 MeV.

Die Oberfläche der in einen wassergekühlten Kupferblock eingeschmolzenen Bleitarget wurde schichtweise abgekratzt. Die chemische Bi-Pb-Trennung erfolgte in vier Stufen:

- 1) Die Bleispäne wurden in Salpetersäure aufgelöst. Man benützt die Tatsache, dass die Bi-Salze bei  $p_H > 1$  kolloidale Komplexe bilden. Die unwägbare kleine Menge wird in Anwesenheit von Eisen mit Ammoniak ausgefällt. Als Puffer dient Hexamethylentetramin. Pb, Spuren von Cu (Material des Kühlblocks) und Zn ( $ZnCl_2$  wurde als thermischer Kontakt zwischen Pb und Cu benützt) bleiben in Lösung.
- 2) Die Fällung wird in Salzsäure gelöst und das Eisen durch mehrmalige Extraktion mit Isopropyläther quantitativ entfernt<sup>38)</sup>.
- 3) Die Papierchromatographie<sup>39)</sup> ermöglicht, das Bi von verbleibenden Pb-Resten zu trennen.
- 4) Die Aktivität wird durch Elektrolyse aus salzsaurer Lösung auf eine Goldfolie abgeschieden.

Die Goldfolie (Dicke:  $2,6 \text{ mg/cm}^2$ ) besitzt eine Glimmerunterlagfolie von  $3 \text{ mg/cm}^2$ . Als Träger dient ein Plexiglasring von 15 mm Durchmesser. Die kreisförmige Quelle (Durchmesser 2 mm) hatte eine Schichtdicke von ca.  $3,5 \text{ mg/cm}^2$  und eine Intensität von ca. 3 mc zu Beginn der Messungen.

### C. Messung und Resultate

*K-Positronlinie.* Das Positronenspektrum wurde zunächst zweimal im Gebiet der *K*-Positronlinie, zwischen 4,275 und 4,000 Amp, gemessen, und zwar in Richtung abnehmender Stromwerte. Jeder Punkt des Spektrums wurde mehrere Male hintereinander gemessen. Die totale Messzeit pro Punkt betrug ca. 9 Stunden. Die Zeitdifferenzen zwischen den Messungen aufeinanderfolgender Punkte liegen durchwegs im Intervall zwischen 8 und 13 Stunden. Als Kontrolle registrierten wir vor und nach den Messungen im *K*-Liniengebiet das obere Ende des inneren Paarspektrums des 1,72-MeV-Übergangs.

Ein typisches Bild des Spektrums im Impulsanalysator vermittelt Figur 6. (Das positive Differenzspektrum in den unteren Kanälen dürfte teils von Positronen, die am Kristall rückgestreut werden, teils von solchen, die ihn durchdringen, herrühren.)

Die Wahl der Kanäle zur Bestimmung der Positronenintensität aus dem Differenzspektrum wurde nach zwei verschiedenen Kriterien getroffen. Die schwarzen Punkte (Fig. 7) sind Summenwerte über diejenigen 5 Kanäle, welche die grösste Summe ergeben. Die weissen Punkte entsprechen der Summe aus den 6 Kanälen Nr. 8 bis Nr. 13 und liegen erwartungsgemäss systematisch etwas höher. Die Unterschiede sind von der Grössenordnung der statistischen Fehler.

Nach den beiden Messungen im Gebiet der *K*-Linie verfolgten wir das Abklingen des kontinuierlichen Positronenspektrums in der Umgebung

der  $K$ -Linie weitere drei Halbwertszeiten. Aus einer früheren Halbwertszeitmessung war uns bekannt, dass das zeitliche Abklingen der Aktivität als Überlagerung eines kontinuierlichen Spektrums mit der Halbwertszeit von  $^{206}\text{Bi}$  und eines solchen mit der Halbwertszeit von  $^{205}\text{Bi}$  interpretiert werden kann. Ein Positronenspektrum von 925 keV ist im  $^{205}\text{Bi}$ -Zerfall bekannt<sup>4)</sup>. Charakteristische Konversionslinien des  $^{205}\text{Bi}$ -Zerfalls haben wir nachgewiesen. Um die  $K$ -Linienmessung für die Halbwertszeit korrigieren zu können, zerlegen wir das Spektrum nach den beiden Halbwertszeiten 6,27 Tage ( $^{206}\text{Bi}$ ) und 15,3 Tage ( $^{205}\text{Bi}$ <sup>6)</sup>). In der Umgebung der  $K$ -Positronlinie wurden die beiden Kontinua durch Geraden approximiert und vom gemessenen Spektrum subtrahiert. (siehe rechte Hälfte von Figur 8).

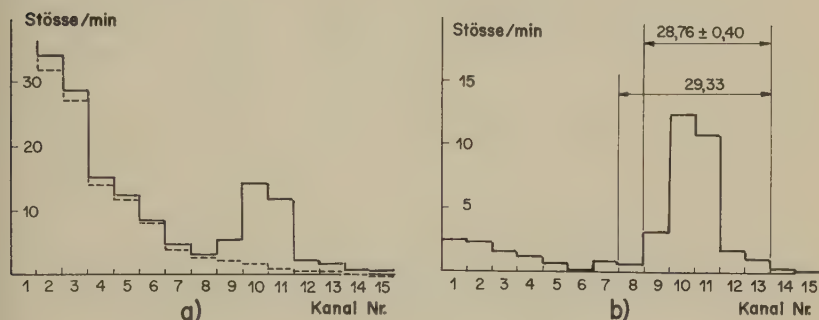


Fig. 6

Spektren im 20-Kanal-Impulsanalysator (1.  $K$ -Linienmessung,  $J = 4,150$  Amp)  
a) Ausgezogene Linie: ohne Plexiglasabsorber; unterbrochene Linie: mit Plexiglasabsorber.

b) Differenzspektrum.

Die in Figur 8 eingezeichnete Linie hat die Form der mit derselben Quelle gemessenen Konversionslinie des 803-keV-Übergangs. Vier freie Parameter, nämlich Position und Grösse des Intensitätsmaximums der Linie sowie Neigung und Achsenabschnitt einer den kontinuierlichen Untergrund approximierenden Geraden wurden nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen bestimmt. (Die direkten Messungen des Kontinuums waren zu ungenau, als dass man aus ihnen den kontinuierlichen Untergrund mit einer der Linienmessung vergleichbaren Genauigkeit hätte bestimmen können.)

Ein  $\chi^2$ -Test, basierend auf den berechneten statistischen Fehlern der Messpunkte, lieferte Werte von  $\chi^2/(N-n)$ , die grösser als 1 sind (siehe Tabelle 1). Ausser dem statistischen Fehler ist mit einem zusätzlichen Fehler zu rechnen, der davon herrührt, dass die Verteilung der Impulse bezüglich der zur Auszählung benützten Kanäle nicht genau dieselbe ist für die

verschiedenen Messpunkte. Die Grössenordnung dieses Fehlers schätzen wir aus den Unterschieden der nach zwei verschiedenen Methoden ausgewerteten Punkte (siehe Fig. 7) kleiner oder gleich dem statistischen Fehler. Bei Berücksichtigung beider Fehler zeigt der  $\chi^2$ -Test eine Konsistenz der Messung. Um beiden Fehlern Rechnung zu tragen, wurden die statistischen Fehler mit  $[\chi^2/(N-n)]^{1/2}$  multipliziert, das heisst mit 1,2 für die erste Messung, resp. 1,6 für die zweite Messung (siehe Tabelle).

Tabelle 1  
Intensitätsmaximum und Position der  $K$ -Positronlinie

	a) $N_{e+}^K$ (Stösse/min)	c) $\Delta N_{e+}^K$ (Stösse/min)	$J_{\max}$ (Amp)	c) $\Delta J_{\max}$ (Amp)	b) $\frac{\chi^2}{N-n}$
Messung 1	1,75	0,31	4,151	0,006	1,5
Messung 2	1,60	0,48	4,177	0,009	2,5
Mittelwert	1,71	0,26 (15%)			

Erläuterungen zu Tabelle 1:

- a) Intensitätsmaximum, bezogen auf einen Zeitpunkt mit Quellstärke 1,5 mc.  
 b)  $\chi^2$ -Text, basierend auf den statistischen Fehlern der Messpunkte (nach <sup>12</sup>), p. 10).  
 c) Mit  $[\chi^2/(N-n)]^{1/2}$  multiplizierte Fehler des  $\chi^2$ -Tests («RMS-error»).

Die Energie der gemessenen  $K$ -Positronlinie lässt sich mit der Grenzenergie des inneren Paarspektrums des 1,72-MeV-Übergangs vergleichen. Die im Energiegebiet  $E > 700$  keV gemessenen kontinuierlichen Positronenspektren (das bekannte Betaspektrum von <sup>205</sup>Bi und ein kontinuierliches Positronenspektrum von <sup>206</sup>Bi) wurden gegen kleine Energien hin extrapoliert und vom gemessenen Positronenspektrum in diesem Gebiet subtrahiert. (Die Form des Positronenspektrums von <sup>205</sup>Bi wurde der Arbeit von SCHMORAK *et al.*<sup>4</sup>) entnommen; eine Ausgleichsrechnung lieferte die Proportionalitätskonstante.) Das Restspektrum (Fig. 8, linke Hälfte) stellt das innere Paarspektrum des 1,72-MeV-Übergangs dar. Die Zerfallsenergie ist auf 1 keV genau gemessen worden<sup>2</sup>), so dass sowohl die Grenzenergie des inneren Paarspektrums als auch die Energie der  $K$ -Positronlinie (Gleichung (1)) exakt bekannt sind. Der Impuls der Positronen ist in guter Näherung proportional dem Spektrometerstrom, so dass die Position der  $K$ -Linie eine Impuls- bzw. Energieeichung der Positronenmessung liefert. Daraus resultiert ein Stromwert für die obere Grenze des inneren Paarspektrums, der mit der Messung des Paarspektrums verglichen werden kann. Die theoretische Energieverteilung der

Paarpositronen ist schlecht bekannt, so dass die obere Grenze schwer zu bestimmen ist. Wir definieren die obere Grenze des Paarspektrums etwas willkürlich als Schnittpunkt der Wendetangente im obersten Bereich des gemessenen Spektrums mit der Abszisse. Als Folge der Hysteresiseffekte streut dieser Wert; die maximale Abweichung vom Mittelwert aus vier verschiedenen Messungen beträgt  $2,5\text{‰}$ . Dieser Mittelwert liegt  $2\text{‰}$  tiefer als der aus der Position der  $K$ -Linie (Mittelwert der Messungen 1 und 2) errechnete Strom für die obere Grenze des Paarspektrums.

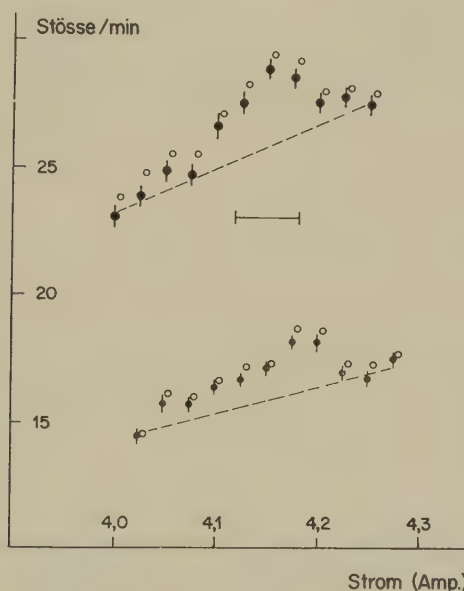


Fig. 7

Positronenspektrum, ohne Halbwertszeitkorrektur

Die apparative Linienbreite (Halbwertsbreite) ist durch die horizontale Strecke angedeutet. Die schwarzen Punkte sind aus 5 Kanälen des Differenzspektrums, die weissen aus deren 6 gewonnen (siehe Text). Die statistischen Fehler sind eingetragen.

Die  $L$ -Positronlinie des  $1,72\text{ MeV}$ -Übergangs wurde nicht beobachtet. Ihre Intensität ist kleiner als  $2,6\text{ Stöße/min}$  (bezogen auf eine Quellstärke von  $1,5\text{ mc}$ ).

Die Positronenintensitäten aller Messungen wurden in der Weise bestimmt, dass die Stöße in denjenigen 5 Kanälen addiert wurden, welche die maximale Summe ergaben. Für Energien oberhalb  $700\text{ keV}$  muss für die Durchlässigkeit des  $2,5\text{ mm}$  dicken Anthracenkristalls korrigiert werden, denn die den Kristall durchdringenden Positronen werden durch die Auswertung nicht erfasst. Diese Teilchen verlieren weniger Energie im



Kristall; die entsprechenden Impulse werden in tieferliegenden Kanälen des Impulsanalysators registriert. Die energieabhängige Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors wurde mit Hilfe des erlaubten Betaspektrums von  $^{114}\text{In}^7)$  aus der Abweichung der registrierten Stosszahl gegenüber dem statistischen «Shape» bestimmt. Die Korrektur ist für die ganze Messung von der Grössenordnung der statistischen Fehler oder kleiner.

*Lebensdauer des 3,403 MeV-Niveaus.* Als Intensitätsbezugslinie der  $K$ -Positronmessung haben wir die energetisch benachbarte  $K$ -Konversionslinie des 803-keV-Übergangs mit grösserer Genauigkeit sowie die  $K$ -Konversionslinie des 1720-keV-Übergangs auf 7 % genau gemessen. Zur Lebensdauerbestimmung nach Gleichung (3) benötigt man das Intensitätsverhältnis von  $K$ -Positronen und Gammaquanten von 1,72 MeV. Zur Bestimmung von  $N_{e+}^K/N_\gamma$  stehen die folgenden Beziehungen zur Verfügung:

$$\frac{N_{e+}^K}{N_\gamma} = \frac{N_{e+}^K}{N_K[1720]} \cdot \alpha_K[1720], \quad (6a)^*$$

$$\frac{N_{e+}^K}{N_\gamma} = \frac{N_{e+}^K}{N_K[803]} \cdot \frac{N_K[803]}{N_K[1720]} \cdot \alpha_K[1720] \quad (6b)^*$$

$$\text{und} \quad \frac{N_{e+}^K}{N_\gamma} = \frac{N_{e+}^K}{N_K[803]} \cdot \frac{N_\gamma[803]}{N_\gamma[1720]} \cdot \alpha_K[803]. \quad (6c)$$

Die  $K$ -Konversionskoeffizientenmessung des 1720-keV-Übergangs fordert eine reine El-Strahlung<sup>14,11)</sup>. Die Messfehler lassen eine M2-Beimischung von höchstens 2 % zu<sup>11)</sup>. Auch der gemessene innere Paarbildungskoeffizient<sup>15)</sup> ist nur mit einem El-Übergang verträglich. Eine Spin- und Paritätszuordnung von  $2 +$  für den ersten angeregten Zustand von  $^{206}\text{Pb}$  fordert eine reine E2-Strahlung für den 803-keV-Übergang. Diese Zuordnung stimmt überein: mit der Systematik der ersten angeregten Zustände von gerade-gerade-Kernen<sup>17)</sup>, mit der Alpha-Gamma-Richtungskorrelationsmessung an  $^{210}\text{Po}$ <sup>18)</sup>, mit der  $K$ -Konversionskoeffizientenmessung<sup>11)</sup> sowie mit den Resultaten der Schalenmodelltheorie von  $^{206}\text{Pb}^{2,16,13})$ . Die  $K$ -Konversionskoeffizienten in den Gleichungen (6) sind somit Koeffizienten reiner Multipole und als solche exakt bekannt. Sie wurden den Tabellen von SLIV und BAND<sup>9)</sup> entnommen. Neuere Werte für  $N_K[803]/$

\*) Diese Beziehungen sind nur dann richtig, wenn die Lebensdauer  $\tau$  des 3,403 MeV-Zustandes gross ist gegenüber der Lebensdauer des  $K$ -Lochzustandes  $\tau_K$ . Falls  $\tau \leq \tau_K$ , ist der berechnete Konversionskoeffizient  $\alpha_K[1720] > N_K[1720]/N_\gamma[1720]$ , weil die  $K$ -Schale nicht voll besetzt ist; die Übergangswahrscheinlichkeit für  $K$ -Konversion ist kleiner als im Normalfall einer vollbesetzten  $K$ -Schale.



$N_K[1720]$  und  $N_\gamma[803]/N_\gamma[1720]$  entnehmen wir der Arbeit von STOCKENDAL und HULTBERG<sup>11)</sup>. Die geschätzten Fehler der beiden Größen sind 6% bzw. 14%<sup>10)</sup>.

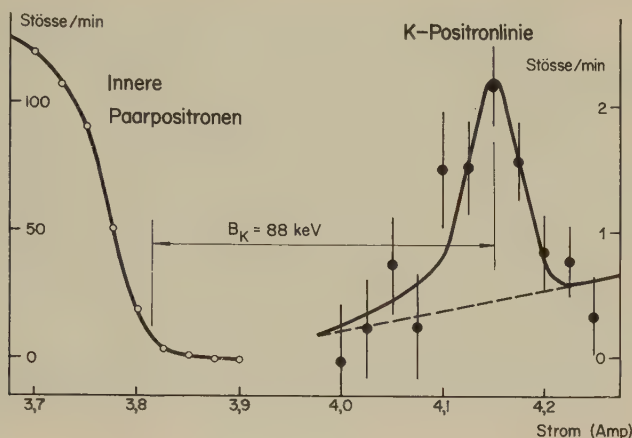


Fig. 8

Positronenspektrum, halbwertszeitkorrigiert, 1. Messung

Kontinuierliche Betaspektren von  $^{206}\text{Bi}$  und  $^{205}\text{Bi}$  sind subtrahiert (Totalintensität der kontinuierlichen Spektren im Liniengebiet: ca. 20 Stöße/min). Die eingezeichneten Fehler sind mit  $[\chi^2/(N-n)]^{1/2}$  multiplizierte statistische Fehler.

Tabelle 2

Anzahl emittierter  $K$ -Positronen pro Gammaquant

Gleichung	$F \cdot 10^7$	$N_{e+}^K/N_\gamma$
(6a)	$1,42 \pm 0,10$	$2,34 \cdot 10^{-7} \pm 16\%$
(6b)	$1,36 \pm 0,08$	
(6c)	$1,25 \pm 0,18$	
Mittelwert	$1,37 \pm 0,06$	

Erläuterungen zu Tabelle 2: Die absoluten Fehler von Summen wurden durch quadratische Addition der Fehler der Summanden, die relativen Fehler von Produkten durch quadratische Addition der Fehler der Faktoren bestimmt.

Die Gleichungen (6a), (6b), (6c) sind von der Form  $N_{e+}^K/N_\gamma = N_{e+}^K \cdot F$ , wobei  $F$  aus jeder der drei Gleichungen durch unabhängige Messgrößen ausgedrückt werden kann. (Die Fehler von  $N_K[803]$ ,  $\alpha_K[1720]$  und  $\alpha_K[803]$  sind vernachlässigbar.) Den besten Wert für  $N_{e+}^K/N_\gamma$  erhalten wir dadurch,

dass wir zuerst aus jeder Gleichung  $F$  und seinen Fehler bestimmen, daraus den Mittelwert (unter Berücksichtigung verschiedener Gewichte) bilden und diesen mit  $N_{e+}^K$  multiplizieren. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Zur Bestimmung der Lebensdauer  $\tau$  des 3,403-MeV-Zustandes (Gleichung (3)) benötigen wir noch die  $K$ -Einfangswahrscheinlichkeit  $P_K$ . Eine Systematik der Grenzenenergien des Betazerfalls liefert eine Energiedifferenz zwischen den Grundzuständen von  $^{206}\text{Bi}$  und  $^{206}\text{Pb}$  von 3,7 MeV<sup>8)</sup>. Somit ist die Zerfallsenergie des  $K$ -Einfangs ca. 300 keV. Damit und aus dem Charakter des Elektroneneinfangs (einfach verbotener Übergang mit  $\Delta I = 1^{8,36}$ ) lässt sich  $P_K$  bestimmen<sup>12)</sup>. Man findet  $P_K = 0,72^*$ .

Der Koeffizient der Monoenergetischen Positronbildung ergibt sich aus den Resultaten von SLIV in graphischer Form<sup>1)</sup> zu  $\alpha_{e+}^K = 5,2 \cdot 10^{-5}$ .

Mit diesen Werten und dem Resultat von Tabelle 2 finden wir, dass  $N_{e+}^K/N_\gamma \ll P_K \cdot \alpha_{e+}^K$ . Das bedeutet  $\tau \gg \tau_K$  (Gleichung (3)). Zur Bestimmung der Kernlebensdauer können wir also Gleichung (3b) benützen. Mit  $\tau_K = 1,15 \times 10^{-17}$  sec (Fig. 2) erhalten wir für die Lebensdauer des 3,404 MeV-Niveaus:

$$\tau = 1,8 \times 10^{-15} \text{ sec}, \quad (7)$$

mit einem Fehler von 17%. In diesem Fehler sind nicht eingeschlossen: der Fehler in  $P_K$ , der von der Unsicherheit der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand von  $^{206}\text{Bi}$  und dem 3,403 MeV-Niveau im  $^{206}\text{Pb}$  herührt, der Fehler in  $\tau_K$  (siehe dazu Anhang) sowie der Fehler von  $\alpha_{e+}^K$  (die Rechnung vernachlässigt «Screening-Effekte» der Atomelektronen und Einflüsse des endlichen Kernvolumens).

*Gamma-Übergangswahrscheinlichkeiten.* Nach dem Zerfallsschema von ALBURGER und PRYCE<sup>2)</sup> kann der 3,403 MeV-Zustand von  $^{206}\text{Pb}$  durch Gammaübergänge in 6 verschiedene Endzustände zerfallen (siehe Fig. 5). Mit Hilfe der entsprechenden relativen Übergangsintensitäten lassen sich aus der gemessenen Lebensdauer  $\tau$  die einzelnen Gamma-Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmen. Die Übergangsintensitäten der Inneren Konversion gehen in die Auswertung ein. Da die relativen Gammaintensitäten experimentell nicht vollständig bekannt sind, gehen wir von den gemessenen relativen  $K$ -Konversionsintensitäten aus, versuchen die Multipolordnung der Übergänge zu ermitteln und bestimmen mit Hilfe der theoretischen  $K$ -Konversionskoeffizienten die Gammaintensitäten. Dabei setzen wir die Einordnung der Übergänge in ein Zerfallsschema, wie es von ALBURGER und PRYCE vorgeschlagen wurde, als richtig voraus.

\*) In einer früheren Arbeit<sup>3)</sup> wurde  $P_K$  unter Vernachlässigung der Elektroneneinfänge aus höheren Schalen als der  $L$ -Schale bestimmt.

Zur Bestimmung der Multipolordnung stehen zwei Wege offen. Einerseits lassen sich aus gemessenen Konversionskoeffizienten direkte, vom Zerfallsschema unabhängige Informationen gewinnen. Andererseits gibt die Schalenmodelltheorie von  $^{206}\text{Pb}$  die Möglichkeit, Spin- und Paritätszuordnungen gewisser Niveaus des Zerfallsschemas vorzunehmen. Zusammen mit den Auswahlregeln der Gammastrahlung gewinnen wir weitere Informationen über den Multipolcharakter der Strahlung. Schliesslich geben Gamma-Richtungskorrelationsmessungen die Möglichkeit, gewisse Spinwerte bei bekanntem Zerfallsschema direkt zu messen.

Der 1720-keV-Übergang hat reinen El-Charakter (Begründung siehe unter Lebensdauermessung des 3,403-MeV-Niveaus). Zur Bestimmung der übrigen Multipolordnungen müssen Spin- und Paritätszuordnungen der Schalenmodelltheorie von  $^{206}\text{Pb}$  herangezogen werden<sup>2, 16, 13</sup>). Alle Niveaus in Figur 5, mit Ausnahme der beiden höchsten, lassen sich als «Zwei-Neutronen-Lochzustände» deuten, das heisst als Zustände mit 82 Protonen in abgeschlossener Schale und zwei Löchern innerhalb der abgeschlossenen Neutronenschale mit 126 Plätzen. Die Spin- und Paritätswerte dieser Niveaus entnahmen wir der Zuordnung von TRUE und FORD<sup>13</sup>).

LINQUIST<sup>27</sup>) verifizierte durch Gamma-Richtungskorrelationsmessungen die ursprünglich von ALBURGER und PRYCE vorgeschlagenen Spinwerte der beiden höchsten Niveaus (Fig. 5) sowie der Niveaus bei 1684 und 2783 keV. Die *K*-Konversionskoeffizientenmessung des 880-keV-Übergangs<sup>11</sup>) fordert positive Parität für das 1684-keV-Niveau. Aus dem El-Charakter des 1720-keV-Übergangs folgt negative Parität für das 3403-keV-Niveau. Die *K*-Konversionskoeffizientenmessung des 1596-keV-Übergangs<sup>14</sup>) fordert ebenfalls eine negative Parität des 3280-keV-Zustandes. Die negative Parität des 3017-keV-Niveaus ist durch die *K*-Konversionsmessung des 263-keV-Übergangs<sup>14</sup>) sichergestellt. Die Spinzuordnungen in Fig. 5, die nicht durch direkte Messungen bestätigt sind, wurden in Klammern gesetzt.

Die Auswahlregeln schränken die Multipolzuordnungen der drei Übergänge von 1405 keV, 386 keV und 124 keV, für die keine *K*-Konversionsmessung vorliegt, ein (siehe Tabelle 3). Nach der *K*-Konversionskoeffizientenmessung von STOCKENDAL und HULTBERG<sup>11</sup>) ist die E2-Beimischung des 1019-keV-Übergangs  $\delta^2 < 2,4$ . Der *K*-Konversionskoeffizient des 621-keV-Übergangs scheint nach NOVAKOV *et al.*<sup>14</sup>) etwas grösser zu sein als der theoretische Wert eines reinen M1-Übergangs. Falls diese Abweichung reell ist, müsste man auf eine Monopolbeimischung schliessen. Eine definitive Multipolzuordnung dieses Übergangs scheint nach den vorliegenden Messungen nicht möglich zu sein.

## V. Diskussion der Resultate

### A. Zur Theorie der Monoenergetischen Positronbildung

Eine direkte experimentelle Prüfung der Theorie der Monoenergetischen Positronbildung wird durch die Beobachtung mehrerer Positronlinien desselben Kernübergangs möglich. Aus der gemessenen Intensität der  $K$ -Linie z. B. lässt sich mit Hilfe von  $\alpha_{e+}^K$  die Kernlebensdauer  $\tau$  bestimmen. Damit ist nach Formel (4) die Intensität der  $L$ -Linie festgelegt. Im Fall des 1,72-MeV-El-Übergangs im  $^{206}\text{Pb}$  können wir eine obere Grenze für die Intensität der  $L$ -Linien angeben (siehe Abschnitt IV). Gleichung (4) liefert uns folgende Beziehung zwischen den  $\alpha_{e+}^{L_i}$ :

$$\alpha_{e+}^{LI} + 2,9 \cdot \alpha_{e+}^{LII} + 4,5 \cdot \alpha_{e+}^{LIII} \leq 5,4 \cdot 10^{-5} \approx \alpha_{e+}^K. \quad (8)$$

Dazu wurden folgende Werte benutzt:

$\tau$ : Wert nach (7);  $\tau_{LI}$ ,  $\tau_{LII}$ ,  $\tau_{LIII}$ : aus Figur 9;

$P_{LI}$ ,  $P_K$ ,  $f_{KLII}$ ,  $f_{KLIII}$  nach WAPSTRA *et al.*<sup>12)</sup>;

$N_{e+}^L/N_\gamma = N_{e+}^L \cdot F$ ;  $F$  nach Tabelle 2.

Die theoretischen Werte der Koeffizienten der Positronbildung in der  $L$ -Schale sind nicht bekannt, so dass die Beziehung (8) nicht ausgewertet werden kann. (SLIV<sup>1</sup>) schätzt den Koeffizienten  $\alpha_{e+}^{LI}$ , drei bis sechs mal kleiner als  $\alpha_{e+}^K$ .

### B. Gamma-Übergangswahrscheinlichkeiten

*Elektrische Dipolübergänge.* Die Verlangsamung der El-Übergänge (s. Tabelle 3) gegenüber der «Weisskopf-Abschätzung» ist auf Grund des Schalenmodells qualitativ verständlich.

ALBURGER und PRYCE<sup>2)</sup> schlagen folgende Konfiguration für den Grundzustand von  $^{206}\text{Bi}$  vor: Proton:  $h_{9/2}$ ; Neutronen:  $(p_{1/2})^{-2} (f_{5/2})^{-1}$ . Daraus schliessen sie auf Spin und Parität  $6+$ , in Übereinstimmung mit dem nachträglich gemessenen Spinwert<sup>22)</sup>. Unter der Annahme, dass man den kleinen  $\log ft$ -Wert<sup>8)</sup> des einfach verbotenen Elektroneneinfangs in das 3,403-MeV-Niveau durch einen «Einteilchenübergang» erklären muss, lassen sich die möglichen Konfigurationen des 3,403-MeV-Zustandes angeben<sup>2,13)</sup>. Aus der Schalenmodelltheorie von  $^{206}\text{Pb}$ <sup>2,16,13)</sup> kennt man andererseits die Konfigurationen aller Zustände, die durch Gammaemission vom 3,403-MeV-Niveau aus erreichbar sind (mit Ausnahme des 3,280-MeV-Niveaus). Aus den möglichen Konfigurationen ist ersichtlich,

dass – speziell für die beiden E1-Übergänge – mehrere Teilchen am Übergang beteiligt sein müssen. Mehrteilchenübergänge aber sind nach der einfachsten Form des Schalenmodells, unter der Annahme vollständig freier Teilchen, verboten.

Tabelle 3

Übergangswahrscheinlichkeiten der vom 3,403-MeV-Zustand emittierten Gammastrahlen

$E$ (keV)	Multipol- charakter	a) $I$ (%)	b) $T_{\text{exp.}} (\text{sec}^{-1})$	c) $T_{\text{S. P.}} / T_{\text{exp.}}$
1720	E1	68,0	$0,37 \cdot 10^{15}$	49
1405	E1	3,4	$1,9 \cdot 10^{13}$	530
1019	M1(+E2)	15,3	$(0,4 \dots 0,84) \cdot 10^{14}$	$2/3 \dots 1/3$
621	M1(+E2+E0)	10,4	$\leq 5,7 \cdot 10^{13}$	$\geq 1/8$
386	M1(+E2+E0)	1,4	$[0,79 \cdot 10^{13}]$	$[1/4]$
124	M1(+E2+E0)	0,033	$[1,8 \cdot 10^{11}]$	$[1/3]$

Erläuterungen zur Tabelle 3:

- a) Gammaintensitäten in % der totalen Zerfallsintensität des 3,403-MeV-Niveaus nach Tabelle V von TRUE und FORD<sup>13</sup>). Reine E1- bzw. M1-Multipolordnungen der Übergänge sind dabei vorausgesetzt. (Relative  $K$ -Konversionsintensitäten nach <sup>2</sup>); theoretische  $K$ -Konversionskoeffizienten nach <sup>9</sup>); Korrektur für Konversion höherer Schalen. Eine neuere Nachmessung einiger  $K$ -Konversionsintensitäten<sup>11</sup>) ergibt Abweichungen von den Werten nach <sup>2</sup>) von null bis höchstens 20%.)
- b) Experimentelle Gamma-Übergangswahrscheinlichkeiten. Die beiden Werte für den 1019-keV-Übergang entsprechen den beiden Grenzfällen: Reiner M1-Übergang bzw. E2-Beimischung von  $\delta^2 = 2,4$ . Die drei letzten Übergänge wurden als reine magnetische Dipole vorausgesetzt.
- c) Hinderungsfaktor: Verhältnis zwischen Einteilchen-Übergangswahrscheinlichkeit für Protonen  $T_{\text{S. P.}}$  (WEISSKOPF-Abschätzung) und gemessener Übergangswahrscheinlichkeit ( $T_{\text{S. P.}}$  nach WAPSTRA *et al.*<sup>12</sup>)).

*Magnetische Dipolübergänge.* Die M1-Übergangswahrscheinlichkeiten scheinen von der Grössenordnung der Einteilchenwerte oder sogar grösser zu sein (siehe Tabelle 3). Auch diese Übergänge müssten Mehrteilchenübergänge sein und deshalb in der Näherung freier Teilchen verboten. Zur Abklärung dieses aussergewöhnlichen Verhaltens sind weitere Daten über den <sup>206</sup>Bi-Zerfall erforderlich. Insbesondere wären direkte Koinzidenzmessungen wünschenswert, um die Einordnung der relativ schwachen Übergänge in das Zerfallsschema von ALBURGER und PRYCE<sup>2</sup>) überprüfen zu können. Zudem fehlen die definitiven Multipolzuordnungen der meisten Übergänge.



## VI. Anhang: Atomniveaubreiten

### Röntgenspektroskopische Daten

Die bekannten  $L$ -Niveaubreiten im Gebiet  $Z \gtrsim 40$  stammen teils aus Messungen von Absorptionskanten, teils aus Absorptionsmessungen, kombiniert mit Linienbreitenmessungen von Emissionslinien (siehe Figur 9).

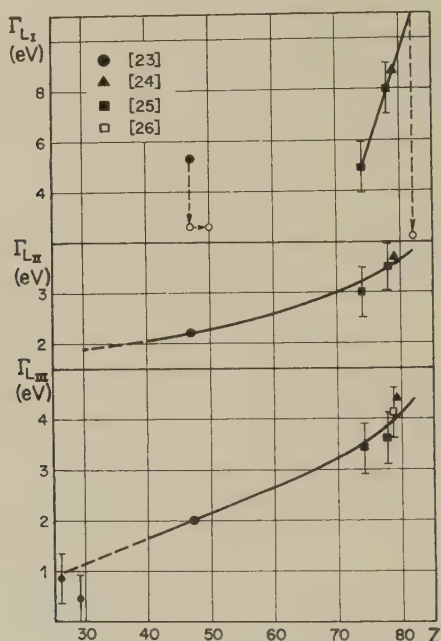


Fig. 9

#### $L$ -Niveaubreiten

Die beiden Messpunkte bei  $Z = 26$  und  $29$  sind aus  $KL$ -Absorptionsmessungen<sup>26)</sup> und Breiten von  $K_{\alpha_i}$ -Linien<sup>27)</sup> bestimmt. Von den Autoren angegebene Fehler sind eingetragen. (Weisse runde Punkte siehe Text.)

Zur Interpolation der relativ spärlichen experimentellen Daten muss man die Prozesse kennen, die für die Niveaubreiten verantwortlich sind, und insbesondere deren relative Häufigkeit. Im betrachteten Gebiet von  $Z$  sind die  $L$ -Niveaubreiten wesentlich durch den Augereffekt bedingt. Wir unterscheiden gewöhnliche Augerübergänge und sog. Coster-Kronig-Übergänge. Die letzteren sind Augerübergänge vom Typ  $X_i X_k Y$ , wo  $Y$  eine Schale ausserhalb der  $X$ -Schale bedeutet. (Die Indizes  $i, k$  bezeichnen Unterschalen.) Die Übergangswahrscheinlichkeit für gewöhnlichen



Augereffekt ist praktisch unabhängig von  $Z$ , während Coster-Kronig-Übergänge eine komplizierte  $Z$ -Abhängigkeit aufweisen, die dadurch bedingt ist, dass solche Übergänge in gewissen Gebieten von  $Z$  energetisch nicht möglich sind (siehe z. B. BURHOP<sup>28</sup>). Die Strahlungsübergangswahrscheinlichkeit (Röntgenemission) ist approximativ proportional  $Z^4$ .

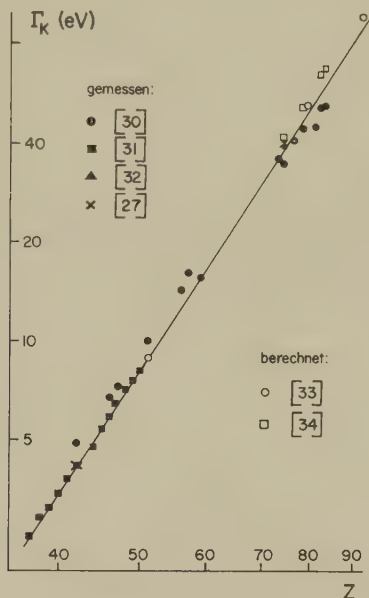


Fig. 10  
K-Niveaubreiten

Die  $L_I$ -Niveaubreite ist durch Coster-Kronig-Übergänge merklich beeinflusst. Der  $L_I L_{III} M_{IV,V}$ -Übergang, der für  $Z < 50$  und  $Z > 73$  energetisch möglich ist, wurde eindeutig nachgewiesen<sup>28</sup>). Ferner sind für  $Z < 70$   $L_I L_{II} N$ -Übergänge möglich. Die gemessene Niveaubreite für Ag (5,3 eV) fällt ziemlich genau in das Gebiet der maximalen Intensität des  $L_I L_{III} M_{IV,V}$ -Übergangs. BURHOP<sup>28</sup>) (p. 83) schätzt den Coster-Kronig-Anteil der totalen  $L_I$ -Breite für Ag auf ca. 50%. Daraus extrapolieren wir eine totale  $L_I$ -Breite für  $Z \approx 50$  von ca. 2,7 eV (Strahlungsbreite klein gegen Augerbreite). Für  $Z > 73$  erwartet man zufolge desselben Coster-Kronig-Übergangs wieder einen Anstieg der  $L_I$ -Breite, was durch die Messpunkte (Fig. 9) direkt bestätigt wird. Eine Extrapolation liefert für  $Z = 82$  eine Niveaubreite von ca. 11 eV, deren Coster-Kronig-Anteil nach WAPSTRA *et al.*<sup>12</sup>) (p. 86) ca. 80% beträgt. Die partielle Niveaubreite, herrührend von gewöhnlichem Augereffekt und Röntgenemission, wird

also für Pb ca. 2 eV betragen. Auf Grund dieser Abschätzungen und der Messpunkte von Figur 9 erwarten wir eine  $L_I$ -Niveaubreite im Gebiet  $50 < Z < 73$ , die zwischen den Werten 2,5 und 5,5 eV liegen dürfte.

Die  $L_{II}$ -Niveaubreite im Gebiet  $30 < Z < 90$  ist durch gewöhnlichen Augereffekt und Röntgenemission gegeben, denn Coster-Kronig-Übergänge sind hier nicht möglich<sup>28)</sup> (p. 74). Wir erwarten deshalb eine mit  $Z$  monoton ansteigende Niveaubreite (Fig. 9).

Die Folgeprozesse eines in der  $L_{III}$ -Schale ionisierten Atoms sind gewöhnlicher Augereffekt und Röntgenemission. Die  $L_{III}$ -Niveaubreite wächst somit im ganzen Bereich mit zunehmendem  $Z$  monoton an.

Informationen über die  $K$ -Niveaubreite entnehmen wir den Linienbreitenmessungen von Röntgenemissionslinien. Falls mehrere Messungen vorliegen, sind nur diejenigen berücksichtigt, welche die kleinste Linienbreite liefern. Die Resultate wurden unter Annahme einer Dispersionskurve für die apparative Linienbreite korrigiert (siehe dazu <sup>29,27)</sup>). Zur Bestimmung der  $K$ -Breite aus  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Linienbreiten wurden  $L_{III}$ - und  $L_{II}$ -Niveaubreiten aus Figur 9 subtrahiert. Die  $K_{\beta_1}$ -,  $K_{\beta_2}$ - und  $K_{\beta_3}$ -Linienbreitenmessungen von INGELSTAM<sup>30)</sup> wurden mit Hilfe von extrapolierten  $M_{II,III}$ - und  $N_{II,III}$ -Niveaubreiten, gestützt auf Messwerte bei  $Z = 47$ <sup>23)</sup> und  $Z = 79$ <sup>24)</sup>, ausgewertet (siehe Fig. 10).

#### *K-Niveaubreiten aus berechneten Röntgenemissionswahrscheinlichkeiten*

Relativistische Rechnungen von Röntgenübergangswahrscheinlichkeiten wurden von MASSEY und BURHOP<sup>33)</sup> und von LASKAR<sup>34)</sup> publiziert. Den Rechnungen liegen Wasserstoff-Wellenfunktionen zugrunde. «Screening»-Effekte sind approximativ berücksichtigt, indem  $Z$  durch eine effektive Kernladung ersetzt wurde (Regel von SLATER). Mit Hilfe der gemessenen relativen Intensitäten der  $K$ -Röntgenlinien nach BECKMANN<sup>35)</sup> (siehe auch <sup>12)</sup>) bestimmen wir die totale Strahlungsbreite aus den berechneten  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Breiten (Werte aus Tabelle von <sup>34)</sup>). Die  $K$ -Niveaubreiten (siehe Fig. 10) wurden aus diesen Strahlungsbreiten und den gemessenen  $K$ -Fluoreszenzausbeuten<sup>12)</sup> berechnet.

Innerhalb der Streuung der (gemessenen und berechneten) Punkte von Figur 10 lässt sich  $\Gamma_K$  durch folgenden Ausdruck darstellen (Gerade in Fig. 10):

$$\Gamma_K(\text{eV}) = 1,73 \cdot Z^{3,93} \cdot 10^{-6}, \quad (9)$$

gültig für  $Z > 40$ .

#### *Diskussion*

Im Gebiet der schweren Kerne zeigen gemessene und berechnete  $K$ -Niveaubreiten Abweichungen von ca. 20% (siehe Fig. 10). Beide Resultate sind mit Unsicherheiten behaftet, die schwer zu erfassen sind. Bei

Linienbreitenmessungen bereitet die Trennung der apparativen Verbreiterung von der gemessenen Breite Schwierigkeiten<sup>27)</sup>. Zudem sind die Niveaubreiten der Endzustände der Röntgenemission häufig schlecht bekannt.

Die der rechnerischen Methode zugrundeliegenden Übergangswahrscheinlichkeiten sind sicher nicht exakt. Die verwendete Näherung ist offenbar zu grob, um z. B. das Intensitätsverhältnis der  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Linie richtig wiederzugeben<sup>35)</sup>. Genaue Werte der  $K$ -Niveaubreite liessen sich aus einer exakten Berechnung der Röntgenemissionswahrscheinlichkeit gewinnen.

Die Autoren sind Herrn F. STUBER für die Ausarbeitung des chemischen Trennverfahrens und die Durchführung der Trennungen und Herrn P.D. Dr. P. JORDAN für wertvolle Ratschläge dazu zu Dank verpflichtet.

Mrs. G. A. CHACKETT und Dr. P. REASBECK von der Cyclotrongruppe der Universität Birmingham möchten wir für die Durchführung der Deuteronenbestrahlungen bestens danken.

## VII. Literaturverzeichnis

- 1) L. A. SLIV, J. Exptl. Theoret. Phys. U.S.S.R. 25, 7 (1953); L. A. SLIV, J. phys. radium 16, 589 (1955).
- 2) D. E. ALBURGER and M. H. L. PRYCE, Phys. Rev. 95, 1482 (1954).
- 3) J. H. BRUNNER, H. J. LEISI, C. F. PERDRISAT und P. SCHERRER, Phys. Rev. Letters 2, 207 (1959).
- 4) M. SCHMORAK, R. STOCKENDAL, J. A. McDONELL, I. BERGSTRÖM and T. R. GERHOLM, Nuclear Phys. 2, 193 (1956/57).
- 5) J. R. HUIZENGA, Helv. Phys. Acta 27, 410 (1955).
- 6) A. R. FRITSCH and J. M. HOLLANDER, J. Inorg. Nuclear Chem. 6, 165 (1958).
- 7) J. L. LAWSON, J. M. CORK, Phys. Rev. 57, 982 (1940).
- 8) Nuclear Data Sheets, National Research Council 58-6-60.
- 9) L. A. SLIV und I. M. BAND, Tabelle der Koeffizienten der Inneren Konversion, Akademie der Wissenschaften der U.S.S.R., Moskau-Leningrad (1956).
- 10) R. STOCKENDAL, private Mitteilung.
- 11) R. STOCKENDAL and S. HULTBERG, Arkiv Fysik 15, 33 (1959).
- 12) A. H. WAPSTRA, G. J. NIJGH and R. VAN LIESHOUT, Nuclear Spectroscopy Tables, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1959).
- 13) W. W. TRUE and K. W. FORD, Phys. Rev. 109, 1675 (1958).
- 14) T. NOVAKOV, S. HULTBERG and B. ANDERSSON, Arkiv Fysik 13, 117 (1958).
- 15) J. H. BRUNNER, H. J. LEISI und C. F. PERDRISAT (unveröffentlicht).
- 16) M. J. KEARSLEY, Phys. Rev. 106, 389 (1957); M. J. KEARSLEY, Nuclear Phys. 4, 157 (1957).
- 17) M. GOLDBABER and A. W. SUNYAR, Phys. Rev. 83, 906 (1951).
- 18) S. DE BENEDETTI and G. H. MINTON, Phys. Rev. 85, 944 (1952).
- 19) E. L. CHURCH and J. WENESER, Phys. Rev. 103, 1035 (1956).

- 20) G. D. LATYSHEV, V. V. GEI, A. A. BASHILOV, I. F. BARCHUK, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 63, 511 (1948).
- 21) B. S. DZELEPOV, private Mitteilung.
- 22) L. L. MARINO, W. B. EWBANK, W. A. NIERENBERG, H. A. SHUGART and H. B. SILSBEE, Bull. Amer. Phys. Soc. 2, No. 8, 383 K4.
- 23) L. G. PARRATT, Phys. Rev. 54, 99 (1938).
- 24) F. K. RICHTMYER, S. W. BARNES and E. RAMBERG, Phys. Rev. 46, 843 (1934).
- 25) J. A. BEARDEN and T. M. SNYDER, Phys. Rev. 59, 162 (1941).
- 26) W. W. BEEMAN and H. FRIEDMAN, Phys. Rev. 56, 392 (1939).
- 27) G. BROGREN, Arkiv Fysik 8, 391 (1954).
- 28) E. H. S. BURHOP, The Auger Effect and other Radiationless Transitions, Cambridge at the University Press (1952).
- 29) A. HOYT, Phys. Rev. 40, 477 (1932).
- 30) E. INGELSTAM, Acta Reg. Soc. Sci. upsal. 10, Nr. 5 (1936).
- 31) B. G. GOKHALE, Annales de phys. 7, 852 (1952).
- 32) F. K. RICHTMYER and S. W. BARNES, Phys. Rev. 46, 352 (1934).
- 33) H. S. W. MASSEY and E. H. S. BURHOP, Proc. Camb. Phil. Soc. 32, 461 (1936).
- 34) W. LASKAR, J. phys. radium 16, 644 (1955).
- 35) O. BECKMANN, Arkiv Fysik 9, 495 (1955).
- 36) S. WAHLBORN, Nuclear Phys. 3, 644 (1957).
- 37) T. LINDQVIST, Arkiv Fysik 12, 495 (1957).
- 38) H. M. IRVING, Quarterly Reviews 5, 200 (1951).
- 39) D. L. CLEGG, Anal. Chem. 5, 191 (1951).
- 40) W. ZÜNTI, Helv. Phys. Acta 27, 179 (1948).

## Kernquadrupolresonanzen, Phasenumwandlungen und Ferroelektrizität der Alkalijodate

von Fritz Herlach

Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich\*)

(10. X. 1960)

*Abstract.* Pure nuclear quadrupole resonances of  $I^{127}$  have been detected in all the alkali iodates, showing that none of these can have a perovskite-like structure as suggested in the literature. The frequencies of the  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ -transitions have been measured in the temperature range from  $-196^\circ\text{C}$  to  $+300^\circ\text{C}$ . At  $20^\circ\text{C}$ , the resonance frequencies and the signal-to-noise ratios are respectively:  $\text{LiIO}_3$  151,2 Mc, 2000;  $\text{NaIO}_3$  149,3 Mc, 140;  $\text{KIO}_3$  145,6 Mc, 200; 145,1 Mc, 300; 144,6 Mc, 10; 144,1 Mc, 15;  $\text{RbIO}_3$  145,5 Mc, 2;  $\text{CsIO}_3$  144,0 Mc, 850;  $\text{NH}_4\text{IO}_3$  147,6 Mc, 450. Phase transitions have been observed in the Li-, Na-, K-, Cs- and  $\text{NH}_4$ -salts.  $\text{KIO}_3$  behaves quite differently as the other alkali iodates, it undergoes phase transitions at  $-190^\circ\text{C}$ ,  $-10^\circ\text{C}$  (on heating) /  $-18^\circ\text{C}$  (on cooling),  $70^\circ\text{C}$  and  $212^\circ\text{C}$ . Single crystals of  $\text{KIO}_3$  have been grown and proved to be ferroelectric below  $212^\circ\text{C}$  with changes in the ferroelectric behaviour at each of the lower transition points. The spontaneous polarisation in the particular direction studied is about  $0,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  and the coercive field about 4 kV/cm. The low-field dielectric constant is about 10 above  $20^\circ\text{C}$ , rising to 170 at  $-18^\circ\text{C}$ . The discovery of ferroelectricity in  $\text{KIO}_3$  has been much emphasized by the quadrupole resonances. The resonance apparatus, consisting of a selfquenched superregenerative receiver with a reliable lock-in system, and a thermostat covering the whole temperature range from  $-170^\circ\text{C}$  to  $+500^\circ\text{C}$  are described and discussed. For some additional X-ray measurements, a high-temperature powder camera Unicam type S 70 has been calibrated and slightly modified to obtain a homogeneous temperature distribution within the furnace.

### 1. Einleitung

Die Alkalijodate werden in der Literatur – insbesondere von NARAY-SZABO – als deformierte Perowskittypen beschrieben<sup>1-3</sup>). Da viele Substanzen von diesem Typ interessante dielektrische Anomalien zeigen, konnte dies auch hier erwartet werden. In  $\text{KIO}_3$  hat HETTICH mit der Giebe-Scheibe-Methode bei  $+150^\circ\text{C}$  schon eine Phasenumwandlung beobachtet<sup>4</sup>).

Es schien uns daher lohnend, die Kernquadrupolresonanzen<sup>5) 6)</sup> des  $I^{127}$  in diesen Substanzen in Funktion der Temperatur zu untersuchen.

---

\*) Jetzt: Euratom-CNEN, Laboratori Nazionali di Frascati (Roma).

Da die Feldgradienten sehr empfindlich auch auf kleine Änderungen im kristallinen Aufbau der Materie und sogar auf Änderungen in den Schwingungszuständen der Moleküle reagieren können<sup>7)</sup>, eignen sich Kernquadrupolresonanzen gut zur Untersuchung von Phasenumwandlungen, insbesondere wenn die Substanzen nur in Pulverform vorliegen.

Die Alkalijodate geben ein gutes Beispiel für das Auffinden von Phasenumwandlungen mit Kernquadrupolresonanzen. Wir haben hier einerseits Phasenumwandlungen, die in Debye-Scherrer-Diagrammen fast nicht zu bemerken sind, aber sehr deutliche Änderungen der Feldgradienten zeigen, sowie auch den umgekehrten Fall.

## 2. Die Kernquadrupolresonanzapparatur

Das Blockschaema der von uns verwendeten Apparatur zeigt Figur 1.

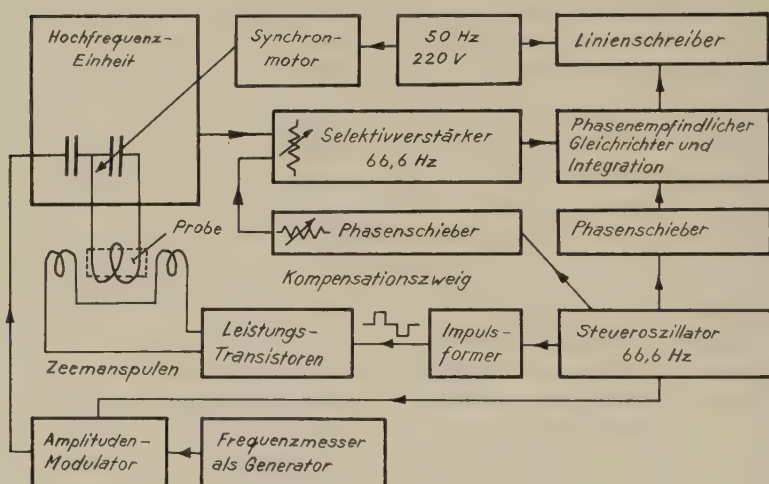


Fig. 1

Blockschaema der Kernquadrupolresonanzapparatur.

### 2.1. Hochfrequenzteil

Es gibt zur Zeit noch keine befriedigenden Spin-Detektoren für Kernquadrupolresonanzen. Da zum Aufsuchen dieser sehr schwachen Signale die Frequenz variiert werden muss, sind Schaltungen mit mehreren abgestimmten Kreisen und abgestimmte Brücken praktisch nicht verwendbar.

Autodyn-Detektoren<sup>8) 9)</sup> geben wohl die Linienform getreu wieder, sind aber in den meisten Fällen nicht empfindlich genug. Die Schaltung



von WANG<sup>10)</sup>, die speziell für Kernquadrupolresonanzen entwickelt wurde, erwies sich bei uns auch nicht wesentlich besser als irgendein anderes, gut einreguliertes Autodyn; die Signal-Rückkopplung gibt wohl eine leichte Steigerung der Empfindlichkeit, zugleich aber auch eine beträchtliche Linienverzerrung und Instabilität. Zur Verwendung mit Lock-in-Verstärkern<sup>11)</sup> ist diese Schaltung nicht geeignet.

Wir haben ein Hopkins-Autodyn mit L-C-Schwingkreis für Frequenzen bis zu 170 MHz gebaut (Röhre EC 81), dessen Empfindlichkeit mit derjenigen anderer Schaltungen<sup>12)</sup> durchaus vergleichbar war. Hiermit konnte die stärkste Linie der Alkalijodate, nämlich die des  $\text{LiIO}_3$ , mit dem Lock-in-Verstärker gerade noch aufgenommen werden (Fig. 2). Mit unserem selbstpendelnden Pendelrückkopplungsozillator<sup>13)</sup> <sup>14)</sup> <sup>15)</sup> (Schalt-schema Fig. 3) ergab die gleiche Resonanz ein Signal-Rauschverhältnis von ca. 2000. Wir haben daher alle Messungen mit diesem Oszillator durchgeführt, der bis 200 MHz zuverlässig arbeitete. Vor anderen bekannten Schaltungen zeichnet er sich durch sehr grosse Empfindlichkeit, aber auch durch starke Linienverzerrungen aus, die wir in Kauf nehmen mussten, da wir auf die grosse Empfindlichkeit angewiesen waren. Wir haben mit Pendelfrequenzen zwischen 60 und 100 kHz gearbeitet. Der Fehler der Frequenzmessung ist von der Grössenordnung der Pendelfrequenz; für Messungen in Funktion der Temperatur ist diese Genauigkeit ausreichend, nicht jedoch zur Bestimmung von kleinen Asymmetrieparametern.

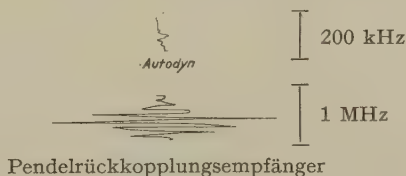


Fig. 2

Kernquadrupolresonanzen von  $\text{LiIO}_3$ 

Bei Änderung der Frequenz ändern die meisten Spindetektoren ihre Empfindlichkeit und müssen irgendwie nachreguliert werden. Pendelrückkopplungsozillatoren sind am empfindlichsten im Grenzgebiet zwischen inkohärentem und kohärentem Betrieb. Dieser Zustand ist am stetigen Abnehmen des Rauschens beim Eintritt ins kohärente Gebiet leicht zu erkennen; für konstante Empfindlichkeit muss einfach auf konstantes Rauschen eingestellt werden. Der Übergang zum kohärenten Betrieb kann erreicht werden durch Erhöhung der Pendelfrequenz oder der Kreisgüte. Es sind schon Schaltungen beschrieben worden, die diese Abstimmung automatisch ausführen<sup>16)</sup>. Wir haben das Problem auf sehr

einfache Weise durch eine mechanische Kopplung mit variablem Übersetzungsverhältnis (Hebel und Stange) zwischen dem Abstimmkondensator und dem die Pendelfrequenz bestimmenden Gitterwiderstand gelöst<sup>17)</sup>. Mit einer Einstellung der Kupplung kann ein Frequenzbereich von z. B. 140–170 MHz bei guter Stabilität überstrichen werden.

Dem allgemeinen Brauch folgend, verwendeten wir anfangs relativ grosse Proben: 25 mm Durchmesser, 20 mm lang. Die hierzu benötigte Spule bestand aus einer halben Windung versilberten Kupferbleches. Es zeigte sich aber, dass die Verwendung kleinerer Proben (12 mm Durchmesser, 12 mm lang) in einer Spule mit 3 Windungen noch wesentlich stärkere Signale ergibt; wir führen dies auf den besseren Füllfaktor zurück.

Die starke Linienverzerrung (vgl. Fig. 2) verunmöglicht leider eine Messung der Linienbreite mit unserem Empfänger. Ein gewisses Mass für die Linienbreite ist zwar durch die Intensität gegeben; da die Intensität der Linien aber auch noch von vielen anderen Faktoren beeinflusst wird, gibt dies nur einen groben Anhaltspunkt. Die Funktion des Pendelrückkopplungsempfängers als Spin-Detektor ist bisher unseres Wissens theoretisch noch nicht genauer untersucht worden. Bekannt ist lediglich, dass die Ausgangsspannung eines selbstpendelnden Oszillators proportional zum Logarithmus der Signalspannung ist. Wir haben auf diesem Gebiet kürzlich einen neuen Ansatz gefunden, der wahrscheinlich zu einer brauchbaren Theorie führen wird<sup>43)</sup>.

## 2.2. Niederfrequenzteil, Modulation und Frequenzmessung

Kernresonanzsignale müssen wegen ihrer Kleinheit durch ein Modulationsverfahren vom Gleichstrompegel abgetrennt werden. Für die direkte Beobachtung von Quadrupolresonanzen auf dem Kathodenstrahl-oszillographen kommt nur Frequenzmodulation in Frage. Sie kann auch zur Registrierung der Linien mit dem Lock-in-Verfahren angewendet werden, hat aber die Nachteile, dass die Modulationstiefe stark frequenzabhängig ist, und dass alle einfallenden Sender ebenfalls registriert werden. Zeeman-Modulation<sup>18)</sup> besitzt diese Nachteile nicht. Die Erzeugung des pulsierenden Magnetfeldes von ca. 100 Gauss, das die Resonanzlinien durch Zeeman-Verbreiterung periodisch auslöscht, bereitet einige Schwierigkeiten, die durch Anwendung von Leistungstristoren in einer volltransistorisierten Schaltung elegant gelöst werden konnten<sup>19)</sup>.

Der «Lock-in»<sup>11)</sup> besteht aus einem Selektivverstärker und einem phasenempfindlichen Gleichrichter mit anschliessender Integration. Durch die Integration kann die Bandbreite des Systems im Prinzip beliebig klein gemacht und so das Signal-Rausch-Verhältnis bedeutend verbessert

werden. Diese Einrichtung muss aber – insbesondere für die Suche nach unbekannten Resonanzen – sehr zuverlässig arbeiten. Der Selektivverstärker soll bei kleinen Schwankungen der Modulationsfrequenz und während langer Zeit Amplituden- und vor allem phasenstabil sein<sup>14)</sup>. Ein Verstärker mit Doppel-T-Filter erfüllte diese Bedingung nicht; besser geeignet sind zwei leicht gegeneinander verstimmte Schwingkreise. Ebenfalls im Hinblick auf grosse Stabilität wurde die Demodulatorschaltung gleichstromgekoppelt mit Transistoren ausgeführt. Um den Nullpunkt der Ausgangsspannung zu verschieben, kann mit Hilfe des Kompensationszweiges eine 66-Hz-Spannung mit variabler Amplitude und Phase an den Eingang gelegt werden. So ist es möglich, auch noch relativ grosse Störmodulationen zu kompensieren, ohne dass die Verstärker übersteuern oder der Ausgang asymmetrisch wird. Figur 4 zeigt das vollständige Schaltschema. Das Gerät hat während der ganzen Messungen tadellos funktioniert.

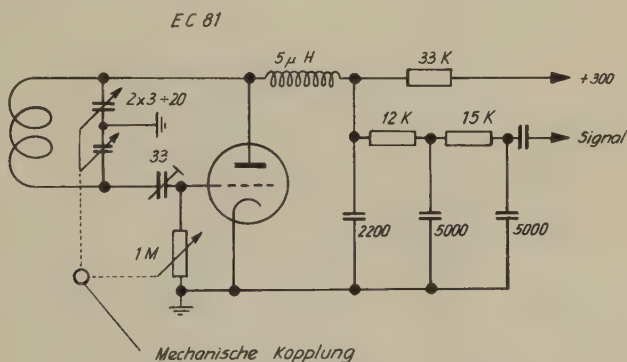


Fig. 3

Schaltschema des Pendelrückkopplungsempfängers.

Zur Frequenzmessung haben wir einen Frequenzmesser Typ WIK (50 Hz bis 1000 MHz, Quarzgenauigkeit) von ROHDE und SCHWARZ verwendet, der sich sehr gut für diesen Zweck eignet. Wir haben ihn als Generator benützt, seine Ausgangsspannung in einer einfachen Modulatorschaltung mit der Modulationsfrequenz amplitudenmoduliert und kapazitiv in den Spindetektor eingekoppelt, um auf dem Schreiber Frequenzmarken zu erhalten.

### 2.3. Kryo- und Thermostaten

Wegen der relativ grossen Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen (z. B. 30 kHz/grad, vgl. Fig. 7) muss eine homogene Temperaturverteilung in der Probe angestrebt werden. Schon eine Temperatur-

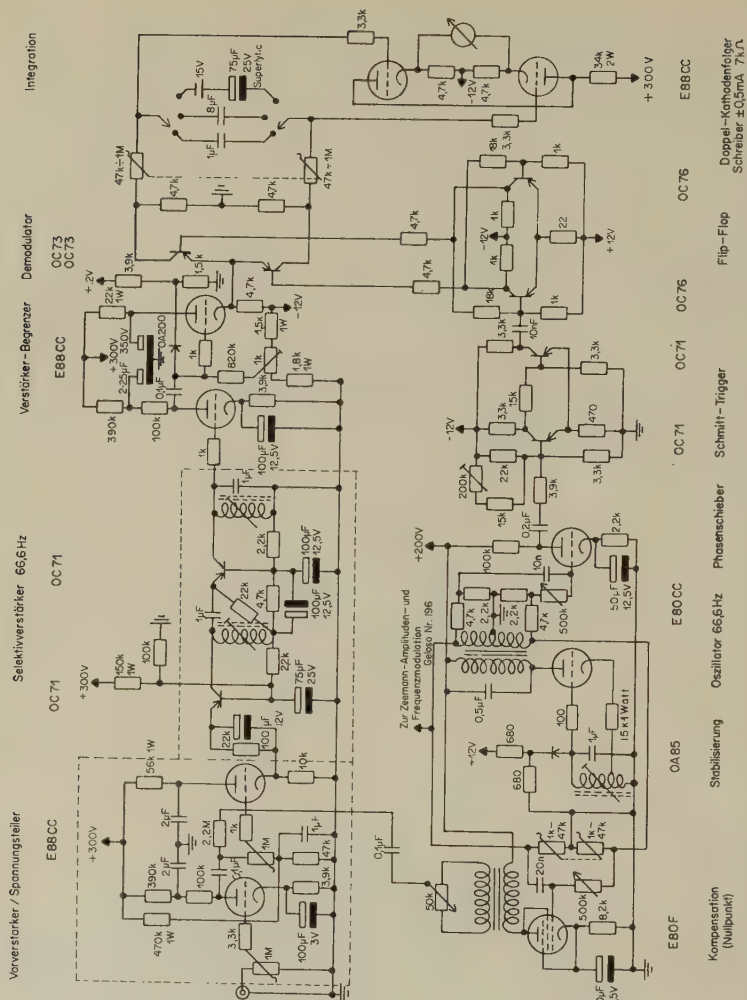


Fig. 4

Schaltschema des Lock-in-Systems.

differentz von zwei Grad innerhalb der Probe kann das Resonanzsignal durch Verbreiterung praktisch zum Verschwinden bringen. Eine solche Temperaturdifferenz entsteht leicht durch Wärmeleitung in den Zuleitungen zur Hochfrequenzspule, da diese das Präparat möglichst eng umschliessen soll und die hohen Frequenzen kurze Zuleitungen erfordern. Das Eintauchen von Probe und Spule in ein Bad ergibt wohl eine gute Homogenität; der Temperaturbereich solcher Bäder (Pentan, Paraffinöl

etc.) ist jedoch beschränkt und sie sind auch ziemlich unbequem zu handhaben. Besser geeignet ist eine Einrichtung gemäss Figur 5. Hiermit können alle Temperaturen zwischen  $-170^{\circ}$  und  $+500^{\circ}\text{C}$  bei guter Homogenität erreicht und auf  $0,1^{\circ}\text{C}$  stabil gehalten werden. Die Homogenität wird durch Ofenschalen aus Messing bewirkt, die gleichmässig

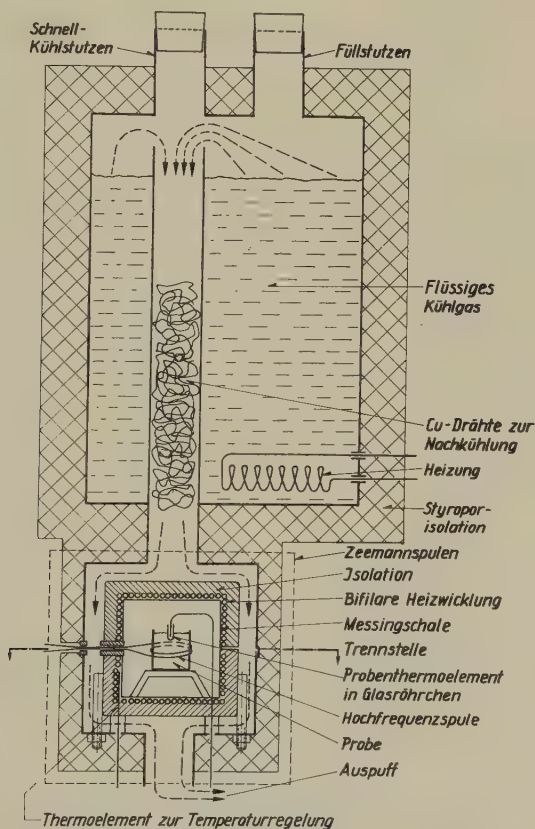


Fig. 5

Schnitt durch den Thermostaten.

mit einer bifilaren Heizwicklung bewickelt sind. Zwei Thermolemente zur Steuerung der Temperaturregelung mit einem Galvanometer und zwei Fotozellen sind dicht unter der Heizwicklung angebracht. Zur Temperaturmessung befindet sich ein Thermolement direkt in der Probe. Die Hochfrequenz wird durch dünne, versilberte Kupferfolien zwischen Keramikplättchen kapazitäts- und verlustarm zugeführt. Für die hohen



Temperaturen wird der obere Teil mit dem Kühlmittelgefäß einfach abgenommen. Bei der Konstruktion musste auch berücksichtigt werden, dass die Rechteckform der Zeeman-Modulation durch Wirbelströme in den Ofenwänden stark verzerrt werden kann. Die hochfrequenzmässige Erdung der inneren Ofenschalen erforderte ebenfalls grosse Sorgfalt.

### 3. Die Kernquadrupolspektren der Alkalijodate

#### 3.1. Zusammenstellung bisheriger Resultate

Zu Beginn unserer Arbeiten waren nur drei Resonanzen in  $\text{KIO}_3$  bekannt<sup>20)</sup>. Wir fanden in  $\text{KIO}_3$  (puriss. pro anal. RIEDEL DE HAEN) zunächst noch eine vierte, sehr schwache Resonanz und untersuchten die Temperaturabhängigkeit der  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  Übergänge von Zimmertemperatur bis  $+ 300^\circ\text{C}$ <sup>21)</sup>. Dabei zeigten sich zwei Phasenumwandlungen bei  $70^\circ\text{C}$  und  $220^\circ\text{C}$  und ein merkwürdiger Hysteresiseffekt, indem die Intensitätsverhältnisse der Linien bei Zimmertemperatur nach der Erhitzung auf  $300^\circ$  nicht mehr die gleichen waren. Die piezoelektrischen Messungen<sup>4)</sup> wurden auch nachgeprüft und ergaben Piezoelektrizität in allen drei Phasen mit deutlichen Änderungen bei  $70^\circ\text{C}$  und  $220^\circ\text{C}$ , nicht aber bei  $150^\circ\text{C}$ .

Das hier untersuchte  $\text{KIO}_3$  ergab auch keine scharfen Debye-Scherrer-Diagramme. Oberhalb  $220^\circ\text{C}$  konnten diese Röntgenaufnahmen trigonal pseudokubisch indiziert werden, unterhalb  $220^\circ\text{C}$  erleidet die trigonale Struktur noch eine weitere Deformation zu niedrigerer Symmetrie. Nach dem Erhitzen auf  $350^\circ\text{C}$  waren die Reflexe auch bei Zimmertemperatur etwas schärfer.

Ein durch Titration von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{HIO}_3$  auf pH 6,5 von uns selbst hergestelltes Präparat zeigte ganz ähnliche Eigenschaften.

#### 3.2. Herstellung der Präparate

Auf Grund der im vorigen Abschnitt beschriebenen Resultate machten wir den Versuch,  $\text{KIO}_3$  oberhalb  $220^\circ\text{C}$  aus Wasser zu rekristallisieren\*). Um eine Reaktion mit dem Metall des Autoklaven zu vermeiden, wurde die  $\text{KIO}_3$ -Lösung in eine Quarzglasampulle eingefüllt. Die Kristallisation erfolgte bei konstanter Temperatur ( $250^\circ\text{C}$ ) durch langsames Dampfabblassen ( $60\text{ cm}^3$  Flüssigkeit in 5 h). Figur 6 zeigt den grossen Unterschied der Quadrupolresonanzen dieses Präparates gegenüber dem handelsüblichen  $\text{KIO}_3$  puriss. (Zwischen  $\text{KIO}_3$  puriss. verschiedener Firmen konnte kein Unterschied festgestellt werden). Die viermal stärkeren

\*) Wir konnten dies in einem Autoklaven des Chemischen Instituts der ETH ausführen, wofür wir Herrn Prof. Dr. A. BIELER† herzlich dankbar sind.



Resonanzsignale der bei hoher Temperatur kristallisierten Substanz lassen auf kleinere Linienbreiten, also auf ein wesentlich regelmässigeres Kristallgitter schliessen. Alle weiteren Quadrupolresonanzexperimente haben wir mit diesem Präparat durchgeführt. Das merkwürdige Intensitätsverhalten der dritten Linie wird in Kap. 6 erklärt.

Die übrigen Jodate wurden durch Titration der entsprechenden Karbonate mit  $\text{HIO}_3$  auf pH 6,5 hergestellt, wobei die schwerlöslichen Jodate sofort ausfielen. Anschliessend wurde noch während 5 h bei  $60^\circ\text{C}$  unter Umrühren rekristallisiert. Alle Präparate haben wir röntgenographisch kontrolliert, vgl. Kap. 4.

### 3.3. Resonanzfrequenzen in Funktion der Temperatur und Phasenumwandlungen der Alkalijodate

Im Verlauf dieser Arbeit wurden in sämtlichen Alkalijodaten Kernquadrupolresonanzen gefunden und ihr Verhalten in Funktion der Temperatur untersucht: Figur 7. Die Signal-Rausch-Verhältnisse unter vergleichbaren Empfangsverhältnissen betragen bei Zimmertemperatur:

$\text{LiIO}_3$	2000			
$\text{NaIO}_3$	140	140	$(\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*)$	
$\text{KIO}_3$	200	300	10	15
$\text{RbIO}_3$	2**)			
$\text{CsIO}_3$	850			
$\text{NH}_4\text{IO}_3$	450			

Bei tiefen Temperaturen zeigt die Linie von  $\text{LiIO}_3$  eine schwache, diejenige von  $\text{NH}_4\text{IO}_3$ ,  $\text{CsIO}_3$  und  $\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (obere Linie) eine starke Unregelmässigkeit (Fig. 8). Wir deuten dies als kleine Linienaufspaltungen ( $\sim 100$  kHz), die unsere Apparatur wegen Überlappung der Seitenbänder nicht auflösen kann. In Figur 7 haben wir diese Aufspaltung durch strichpunktierte Linien angedeutet. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass auch diese Substanzen Phasenumwandlungen erleiden, die wir aber mit unserer jetzigen Apparatur noch nicht gut untersuchen können. Eine geeignete Hochfrequenzeinheit befindet sich in unserem Laboratorium in der Erprobung<sup>43)</sup>.

Die in 4.2 beschriebene irreversible Phasenumwandlung des  $\text{LiIO}_3$  bei ca.  $250^\circ\text{C}$  hat nur eine kleine Schwankung der Linienintensität, aber

\*) Die obere Linie konnte nur in  $\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  beobachtet werden. Die untere Linie verändert sich beim Kristallwasserverlust innerhalb unserer Messgenauigkeit nicht (bis auf eine kleine Intensitätszunahme).

\*\*) Die Messungen an  $\text{RbIO}_3$  wurden mit langsamerer Frequenzvariation und stärkerer Integration ausgeführt. Das S/R betrug dabei etwa 150.

keine mit unserer Apparatur feststellbare Änderung der Resonanzfrequenz zur Folge.

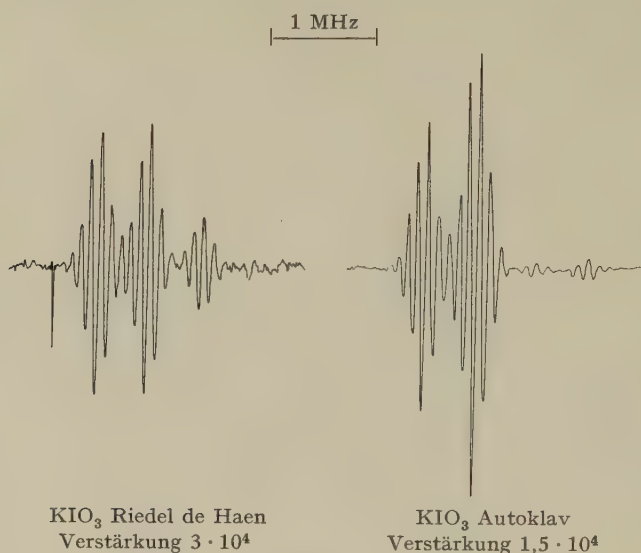


Fig. 6

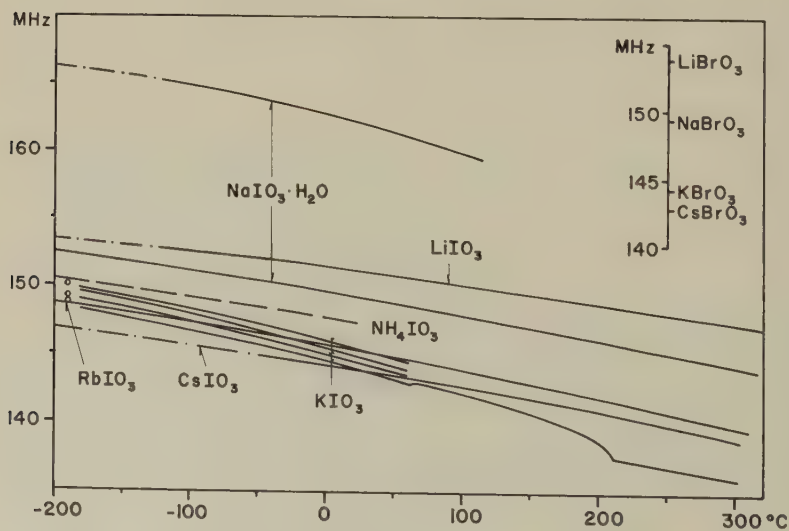


Fig. 7

Die Kernquadrupolresonanzfrequenzen der  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ -Übergänge des I<sup>127</sup> in den Alkalijodaten. Oben rechts die Frequenzen des Br<sup>81</sup> in Alkalibromaten bei Zimmertemperatur. Fehlergrenzen: Frequenz 100 kHz, Temperatur 2°C.

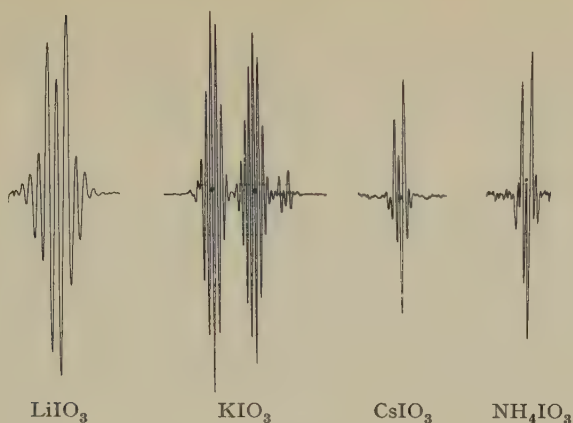


Fig. 8

Kernquadrupolresonanzen bei  $-196^{\circ}\text{C}$ .

Die Phasenumwandlungen des  $\text{KIO}_3$  sind mit deutlichen Frequenz- und Intensitätsänderungen verbunden. Wir haben deshalb Frequenzen und Intensitäten in der dreidimensionalen Darstellung Fig. 9 zusammengestellt. Die verschiedenen Phasen wollen wir in der Reihenfolge fallender Temperatur mit I bis V bezeichnen. Die Umwandlungstemperaturen (in  $^{\circ}\text{C}$ ) betragen:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{I} & 212^{\circ} & \text{II} & 70^{\circ} & \text{III} & \begin{array}{c} \xrightarrow{-18^{\circ}} \\ \xleftarrow{-10^{\circ}} \end{array} & \text{IV} \quad \text{ca. } -190^{\circ} \text{ V.} \\
 \longleftrightarrow & & \longleftrightarrow & & & & \longleftrightarrow
 \end{array}$$

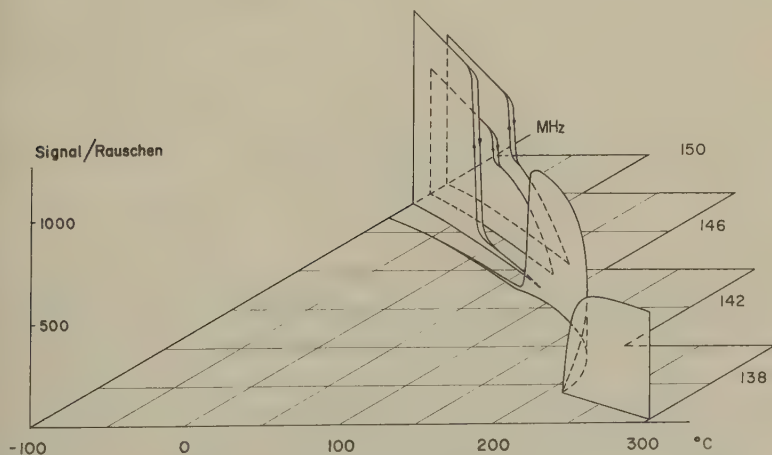


Fig. 9

Das Intensitätsverhalten der Kernquadrupolresonanzen von  $\text{KIO}_3$ .

Bei der Umwandlung  $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$  ist der eingezeichnete fortlaufende Übergang der unteren Linie durch die Experimente nicht völlig gesichert. Die Umwandlung  $\text{III} \leftrightarrow \text{IV}$  ist nur an den Intensitätsänderungen zu erkennen. Wir kommen hierauf in der Diskussion zurück.

#### 4. Ergänzende röntgenographische Messungen

Mit den Röntgenaufnahmen wollten wir in erster Linie die von uns hergestellten Präparate verifizieren. Zur genauen Strukturbestimmung der Alkalijodate sind die Pulvermethoden ungenügend. Die Gegenüberstellung der Messungen in Funktion der Temperatur mit den Resonanzexperimenten führt aber zu einem überraschenden Resultat.

##### 4.1. Temperatureichung der Unicam-Hochtemperaturkamera S 70

Für die Messungen in Funktion der Temperatur haben wir eine Hochtemperaturkamera Typ S 70 der Firma UNICAM, Cambridge, verwendet. Figur 10 zeigt das Resultat einer Temperatureichung<sup>22)</sup> mit der Gitterkonstanten von physikalisch reinem Silber<sup>23)</sup>. Eine Messung der Temperaturverteilung im Ofen gemäss Fig. 11 ergab, dass zum Beispiel bei 800°C die Temperatur bei A um 40° niedriger war als bei B und C, d. h. die Temperatur des Präparates in A hängt wesentlich von dessen

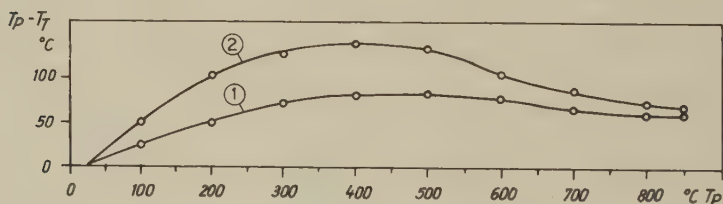


Fig. 10

Temperatureichung der Unicam-Hochtemperaturkamera Typ S 70.

$T_P$  = Präparattemperatur;

$T_T$  = Thermoelementtemperatur; 1 oben, 2 unten.

Wärmeleitfähigkeit ab. Die Kamera kann daher in ihrer jetzigen Form nicht zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten verwendet werden und unsere früher veröffentlichten Gitterkonstanten von  $\text{KIO}_3$ <sup>21)</sup> sind fehlerhaft. Durch das Einzementieren der in Figur 11 eingezeichneten Nickelröhrchen und durch Verwendung dünnerer Thermoelemente konnten wir den Fehler der Temperaturmessung auf 5°C verkleinern<sup>24)</sup>. Das Vakuum in der Kamera konnte durch Austausch der Zellophanfenster gegen 50 $\mu$  Mylarfolie ebenfalls wesentlich verbessert werden.

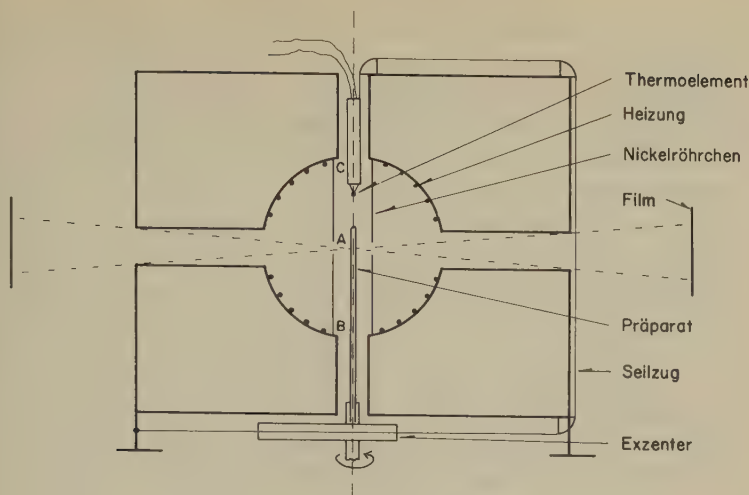


Fig. 11

Schematischer Schnitt durch den Ofen der Unicam-Hochtemperaturkamera S 70 mit einer Einrichtung zur Messung der Temperaturverteilung bei evakuierter Kamera.

#### 4.2. Zur Bestimmung der Kristallsysteme und Gitterkonstanten in Funktion der Temperatur

Die zurzeit erhältlichen Angaben über die Struktur der Alkalijodate<sup>1-3)</sup> werden durch die Quadrupolresonanzen teilweise widerlegt, wie wir in der Diskussion zeigen werden. Hier wollen wir einfach eine Zusammenstellung der Literaturwerte und derjenigen Resultate geben, die wir aus Debye-Scherrer-Aufnahmen in 80-mm- und 114-mm-Kameras und in Funktion der Temperatur gefunden haben. Die Frage der Überstrukturen konnten wir noch nicht mit Sicherheit abklären.

Für  $\text{LiIO}_3$  fanden wir die hexagonale Elementarzelle<sup>25)</sup> mit  $a = 5,458$  und  $c = 5,145 \text{ \AA}$  bestätigt. Beim Erhitzen wandelt sich diese Substanz bei ca.  $250^\circ\text{C}$  in eine Phase mit niedrigerer Symmetrie und grösseren Gitterkonstanten um, die wegen der grossen Linienzahl aus den Debye-Scherrer-Diagrammen bis jetzt noch nicht bestimmt werden konnte. In Figur 12 haben wir die Diagramme der beiden Phasen gegenübergestellt; die Intensität der Linien ist durch verschiedene Höhe der Striche angedeutet. Die Umwandlung ist irreversibel, das heisst die neue Phase ist auch bei Zimmertemperatur und bis mindestens  $-190^\circ\text{C}$  stabil\*). Da eine

\*) Anmerkung bei der Korrektur: Eine Kontrolle nach einigen Monaten hat ergeben, dass die Phase B bei Zimmertemperatur nur metastabil ist, das heisst nach längerer Zeit wandelt sich das  $\text{LiIO}_3$  bei Zimmertemperatur in die hexagonale Modifikation A zurück.

Umwandlung zu niedrigerer Symmetrie mit steigender Temperatur eher merkwürdig ist, haben wir kontrolliert, ob es sich nicht um eine Zersetzung handelt. Es konnten aber weder Zersetzungsprodukte noch ein Gewichtsverlust festgestellt werden. Insbesondere spricht die nur sehr kleine Änderung der Kernquadrupolresonanzen gegen eine Zersetzung wie auch eine Disproportionierung.

Über  $\text{NaIO}_3$  liegen zwei voneinander unabhängige Strukturbestimmungen mit Einkristallen<sup>26) 27)</sup> vor, die auch in den Parametern gut übereinstimmen. Unter den Strukturbestimmungen der Alkalijodate dürfte dies daher die zuverlässigste sein. Die Elementarzelle ist orthorhombisch mit  $a = 5,74$ ,  $b = 6,37$ ,  $c = 8,11$  Å. Unsere Röntgenaufnahmen wollten zuerst gar nicht auf diese Struktur passen. Wir stellten dann fest, dass diese Substanz bei Zimmertemperatur mit Kristallwasser als  $\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert, welches eine Struktur mit grösseren Gitterkonstanten und niedrigerer Symmetrie besitzt. Nach einer Trocknung bei  $150^\circ\text{C}$  erhielten wir ebenfalls die orthorhombische Struktur. Den Kristallwassergehalt haben wir durch Wägung bestimmt.

$\text{KIO}_3$  wird von NARAY-SZABO<sup>3)</sup> als monoklin pseudokubisch mit einer grossen Elementarzelle ( $M = 8$ ,  $a = 8,92$  Å) beschrieben. Eine neuere Untersuchung von SMITH und WELCH<sup>40)</sup> an Einkristallen ergab eine trigonale Struktur mit  $M = 1$ ,  $a = 4,410$  Å,  $\alpha = 89,41^\circ$ . Wir konnten nur in Phase I die Elementarzelle genauer bestimmen; sie ist pseudokubisch trigonal. Überstrukturlinien konnten wir nicht mit Sicherheit feststellen und haben daher die kleine Zelle gewählt. Die Gitterkonstanten in Funktion der Temperatur  $T$  (in  $^\circ\text{C}$ ) betragen

$$a = (4,44 + 0,00022 [T - 220]) \text{ Å}$$

$$\alpha = 89^\circ 20' - 0,09 (T - 220)'.$$

Es ist bemerkenswert, dass die Abweichung von der kubischen Symmetrie mit steigender Temperatur grösser wird; ist doch meistens bei solchen Pseudosymmetrien das Umgekehrte der Fall. Unterhalb  $212^\circ\text{C}$  bleibt der trigonale Aufspaltungstyp im wesentlichen erhalten, doch ist die Symmetrie sicher niedriger. Diese Symmetrierniedrigung bewirkt eine kleine, zusätzliche Linienaufspaltung vom triklinen Typus, wobei aber nicht alle sechs Parameter von Null verschieden sind. Die Phasenumwandlungen bei  $70^\circ\text{C}$  und  $-10^\circ\text{C}$  ergeben praktisch keine merklichen Änderungen in den Pulverdiagrammen. Sie wurden allein durch die Kernquadrupolresonanzen entdeckt, wobei die Vermehrung der Resonanzlinien mit sinkender Temperatur auf weitere Symmetrierniedrigungen schliessen lässt.



Die Debye-Scherrer-Diagramme von  $\text{RbIO}_3$  besitzen eine sehr grosse Ähnlichkeit zu denjenigen von  $\text{KIO}_3$ ; die Abweichung von der kubischen Symmetrie ist jedoch nur etwa halb so gross und daher schwieriger zu bestimmen. Auf jeden Fall ist auch  $\text{RbIO}_3$  im wesentlichen trigonal mit  $\alpha < 90^\circ$ ; ob noch eine zusätzliche Aufspaltung vorliegt, können wir nicht feststellen. NARAY-SZABO<sup>3)</sup> beschreibt  $\text{RbIO}_3$  als monoklin mit der grossen Elementarzelle ( $a = 9,04 \text{ \AA}$ ,  $M = 8$ ).

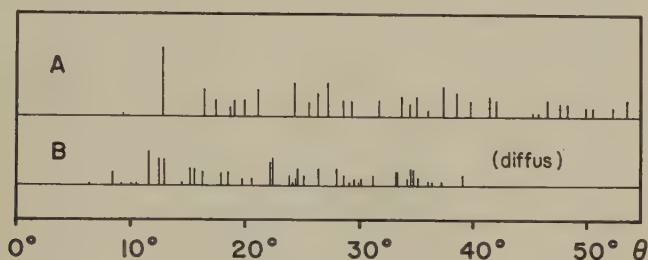


Fig. 12

Debye-Scherrer-Diagramme von  $\text{LiIO}_3$  mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bei Zimmertemperatur.

A: Gewöhnliches hexagonales Lithiumjodat.

B: Dieselbe Substanz nach Erhitzen auf über  $250^\circ\text{C}$ .

Die Höhe der Striche gibt die Intensität in einem willkürlichen Maßstab an.

$\text{CsIO}_3$  wird vom gleichen Autor ebenfalls als monoklinpseudokubischer Perowskittyp mit der grossen Elementarzelle beschrieben ( $M = 8$ ,  $a = 9,32 \text{ \AA}$ ). Trotz sorgfältiger Untersuchungen konnten wir jedoch in den Debye-Scherrer-Diagrammen im ganzen Temperaturbereich von  $-170^\circ\text{C}$  bis  $+350^\circ\text{C}$  keine Abweichung von der kubischen Symmetrie und auch keine Überstrukturlinien feststellen. Die Gitterkonstante beträgt

$$a = (4,65 + 0,00022 \cdot T) \text{ \AA}.$$

## 5. Die Ferroelektrizität des $\text{KIO}_3$

Nach Entdeckung der Phasenumwandlungen in  $\text{KIO}_3$  haben wir vor allem diese Substanz weiter untersucht. Messungen der Dielektrizitätskonstanten an Pulverpräparaten zeigten keine deutlichen Anomalien und waren gar nicht reproduzierbar. Es war daher nötig, Einkristalle zu züchten.

### 5.1. Die Zucht von $\text{KIO}_3$ -Einkristallen

Diese Arbeiten waren mit Schwierigkeiten verbunden. Aus wässrigen Lösungen unterhalb  $100^\circ\text{C}$  erhielten wir immer nur ein feinkristallines Pulver. Dies dürfte auf die schwache Löslichkeit (Fig. 13) und auf die

Nähe der Phasenumwandlungen zurückzuführen sein. In der Tat zeigten die Quadrupolresonanzen des so erhaltenen Pulvers, dass die Phase IV auch schon zu einem Bruchteil darin enthalten ist, vgl. Figur 9 und Figur 6.

Versuche,  $\text{KIO}_3$  aus der Schmelze unter Sauerstoffdruck zu kristallisieren, führten zu unerwarteten, sehr brisanten Explosionen der Substanz. Wir konnten trotz gründlicher Untersuchung bis heute noch keinen Grund hierfür finden und haben daher diese Versuche eingestellt.

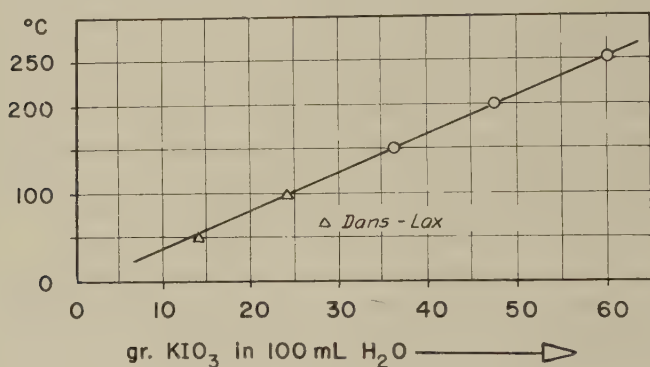


Fig. 13

Die Löslichkeit von  $\text{KIO}_3$ 

Eine Kristallisation aus der wässrigen Lösung bei 250°C und 40 atü lieferte schliesslich die gewünschten Einkristalle. Die Löslichkeitskurve, Figur 13, wurde in einem Glasautoklaven bestimmt. Für Zuchtexperimente war dieser jedoch nicht dicht genug. Hierfür bewährte sich ein Stahlautoklav mit einem Tefloneinsatz zur Aufnahme von 40 cm<sup>3</sup>  $\text{KIO}_3$ -Lösung. Die Kristallisation erfolgte aus schwach alkalischer Lösung (1 «Pille» = 0,2 g KOH auf 40 cm<sup>3</sup>) durch langsames Absenken der Temperatur, ca. 0,5°C/h. Dass es sich bei den so erhaltenen Kristallen (Fig. 14) wirklich um  $\text{KIO}_3$  handelte, haben wir mit Kernquadrupolresonanzen kontrolliert; die Resonanzlinien bei Zimmertemperatur waren identisch mit denjenigen in Figur 6 rechts. Aus neutraler Lösung gab es unter sonst gleichen Bedingungen nur ein schmutzigbraunes Konglomerat.

### 5.2. Dielektrische Eigenschaften des $\text{KIO}_3$

Da Silberelektroden auf  $\text{KIO}_3$  in kurzer Zeit zerstört werden, haben wir im Hochvakuum aufgedampfte Goldelektroden verwendet. Die Präparate wurden mit Laue-Aufnahmen röntgenographisch orientiert. Da

die Kristallstruktur bei Zimmertemperatur noch nicht bekannt ist, können wir nur aussagen, dass alle verwendeten Präparate senkrecht zu einer der pseudokubischen [100]-Richtungen geschliffen waren. Bis auf kleine Streuungen in den Werten von  $\varepsilon$ ,  $E_c$  und  $P_s$  verhielten sich alle untersuchten Präparate gleich.



Fig. 14

Ein  $\text{KIO}_3$ -Einkristall (planparallel geschliffen).

Die Dielektrizitätskonstante in Funktion der Temperatur wurde mit ca.  $10 \text{ V}_{\text{eff}}/\text{cm}$  bei  $10 \text{ kHz}$  gemessen. Bis zu Feldern von  $100 \text{ V}_{\text{eff}}/\text{cm}$  war sie nicht wesentlich feldabhängig. In Figur 15 haben wir das Resultat von vier Messreihen (Bezeichnung 1 bis 4) zusammengestellt, die nacheinander am gleichen Präparat ausgeführt wurden. Unterhalb  $0^\circ\text{C}$  war das dielektrische Verhalten der Kristalle, insbesondere die Höhe der DK-Spitze, stark von der Vorgeschichte abhängig. Es können ziemlich verschiedene Kurven erhalten werden; die Messreihen 2 und 3 sollen nur als Beispiele dienen. Nach mehrmaligem Abkühlen werden immer Kurven vom Typ der Messreihe 3 erhalten. Dabei befolgt die Dielektrizitätskonstante in guter Näherung ein Gesetz der Form

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - \Theta} ,$$

wobei jedoch im Gegensatz zu anderen Ferroelektrika auch  $\Theta$  der thermischen Hysteresis unterliegt.

Wollen wir eine Substanz dann als ferroelektrisch bezeichnen, wenn sie eine durch ein elektrisches Feld reversierbare Spontanpolarisation besitzt<sup>29)</sup>, so können wir die Ferroelektrizität nur durch Aufnahme von  $D(E)$ -Diagrammen nachweisen. Wir haben dies nach der Methode von SAWYER und TOWER mit der Frequenz 50 Hz durchgeführt und einige merkwürdige Resultate gefunden. Von Zimmertemperatur bis  $+300^\circ\text{C}$  waren die  $D(E)$ -Kurven bis zum maximal angelegten Feld von  $18\text{ kV/cm}$  zunächst linear (oberhalb  $18\text{ kV/cm}$  gab es Durchschläge). Beim Abkühlen erschienen Hysteresiskurven (Fig. 17 g) mit sehr vielen kleinen Barkhausensprüngen (hörbar als Rascheln) bei der Umwandlung  $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ , d. h. in der Phase IV ist  $\text{KIO}_3$  eindeutig ferroelektrisch. Beim ersten Mal erschienen die Hysteresiskurven jedoch nicht direkt, sondern erst nach Anlegen eines Wechselfeldes von ca.  $7\text{ kV}_{\text{eff}}/\text{cm}$ . Bei der Umwandlung  $\text{IV} \rightarrow \text{V}$  gehen Spontanpolarisation und Koerzitivfeld sprunghaft auf einen kleineren Wert (Fig. 16 und 17 h).

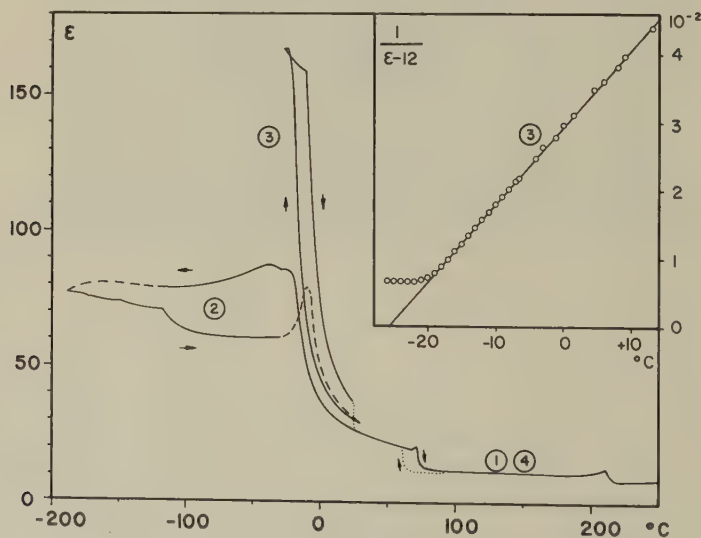


Fig. 15

Die Dielektrizitätskonstante von  $\text{KIO}_3$  ([100]-Richtung).

Später ist es gelungen, auch in den Phasen II und III Hysteresiskurven zu erhalten; jedoch nur, nachdem der Kristall einmal bei ständig angelegtem Wechselfeld (ca.  $10\text{ kV}_{\text{eff}}/\text{cm}$ ) die Umwandlung  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  durchlaufen hatte (Fig. 17a bis f). Vorher hatten wir kontrolliert, dass die

$D(E)$ -Kurven in Phase II auch nach Erhitzen des Kristalls auf  $275^{\circ}\text{C}$  und nachfolgendes Abkühlen ohne Wechselfeld noch linear waren. Bei einigen Kristallen konnten die Hysteresiskurven durch Aufheizen über  $212^{\circ}\text{C}$  und Abkühlen ohne Feld wieder zum Verschwinden gebracht werden, bei etlichen Kristallen jedoch nur teilweise. Wir nehmen an, dass das Anlegen eines Wechselfeldes beim Durchlaufen der Umwandlung  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  die notwendigen Voraussetzungen (z. B. Fehlstellen) für das Wandern der Domänenwände schafft. Das Anlegen eines Gleichfeldes (ca.  $10 \text{ kV/cm}$ ) beim Abkühlen von I nach II brachte die Hysteresiskurven ein- für allemal zum Verschwinden. Wahrscheinlich wurde hierbei durch Ionenleitung eine Oberflächenschicht mit sehr grossem «bias»<sup>30)</sup> erzeugt.

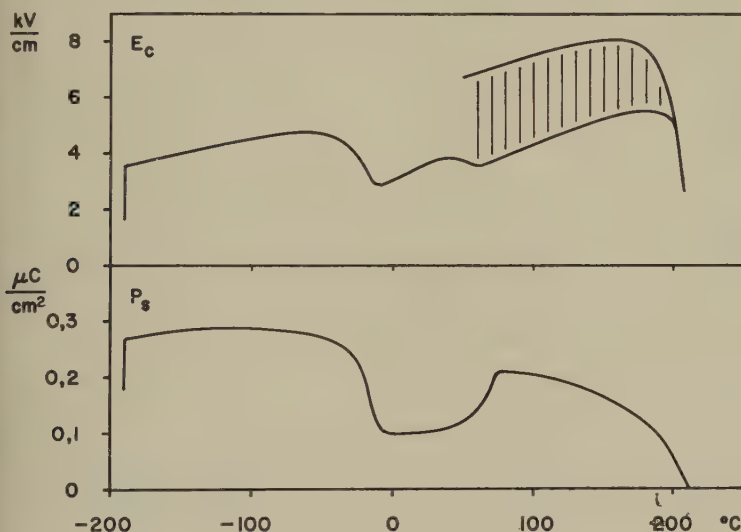


Fig. 16

Koerzitivfeld  $E_c$  und Spontanpolarisation  $P_s$  von  $\text{KIO}_3$  ([100]-Richtung). Zwischen  $70^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$  zeigte das Koerzitivfeld spontane Schwankungen innerhalb des schraffierten Bereiches.

Das Koerzitivfeld war in Phase II nicht gut definiert, sondern flatterte zwischen zwei Grenzwerten hin und her, manchmal längere Zeit bei einem Wert verbleibend. In Figur 16 haben wir dies durch Schraffur zwischen den Grenzwert-Kurven angedeutet. Es konnten auch sehr grosse Barkhausen-Sprünge beobachtet werden. Bei einem Kristall war das Koerzitivfeld deutlich vom angelegten Wechselfeld abhängig. Es sind auch starke elektromechanische Effekte vorhanden; die Kristalle werden durch das Wechselfeld zu gut hörbaren Schwingungen angeregt.

Die Zacken in den Sättigungsästen der Hysteresiskurven Fig. 17c und d dürften hierauf zurückzuführen sein.

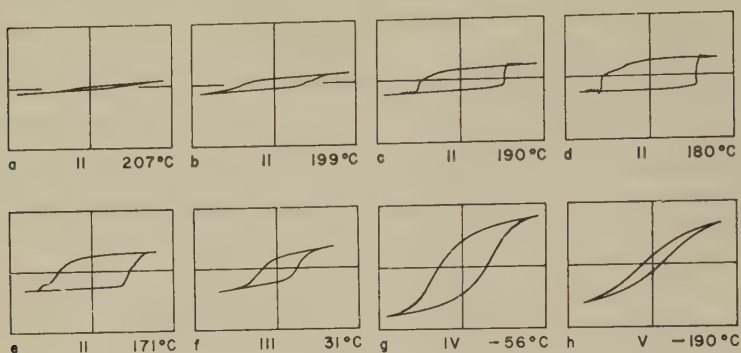


Fig. 17

$D(E)$ -Diagramme von  $\text{KIO}_3$  ([100]-Richtung).

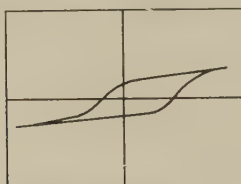


Fig. 18

Hysteresiskurve von  $\text{KIO}_3$  mit «bias», 20°C.

In Phase II und III zeigten die Hysteresiskurven verschiedene Arten von Asymmetrie. Bei Zimmertemperatur liegt das Zentrum der Hysteresiskurven nicht bei  $E = 0$  (Fig. 18); die Grösse der Verschiebung ist vom Kristallexemplar abhängig. Ein Kristall ist sogar beim Anlegen des Wechselfeldes in mehrere Stücke zersprungen, die ganz verschiedene Verschiebungen bis zu 4 kV/cm aufwiesen. Solche Verschiebungen sind schon von anderen Autoren (z. B. bei GASH<sup>30</sup>) und bei Colemanit<sup>31</sup>) beobachtet worden. Sie werden als «bias» bezeichnet, weil dieser Effekt der Überlagerung eines Gleichfeldes zum angelegten Wechselfeld entspricht. Ein solches Gleichfeld kann z. B. von einer polarisierten Oberflächenschicht herrühren.  $\text{KIO}_3$  zeigt den seltsamen Effekt, dass diese Polarisation bei der Umwandlung  $\text{III} \rightarrow \text{IV}$  verschwindet, um bei der Rückwandlung  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  genau so wieder zu erscheinen, wie sie vorher war. In Phase IV haben wir immer nur symmetrische Hysteresiskurven beobachtet. In Phase III gibt es noch eine andere Asymmetrie, indem



in einer Richtung die spontane Polarisation sprunghaft umklappt, während in der anderen Richtung dem Sprung noch ein langsamer Abfall vorausgeht (Fig. 17c).

Einige der beobachteten Effekte könnten dadurch erklärt werden, dass die spontane Polarisation bei den Phasenumwandlungen ihre Richtung im Kristall ändert. Eine umfassende Untersuchung über die Richtungsabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von  $\text{KIO}_3$  und über die Tieftemperatureffekte ist in unserem Laboratorium im Gange und wird demnächst veröffentlicht.

## 6. Diskussion und Ausblick

Die Frequenzen der Kernquadrupolresonanzen sind proportional zum Gradienten des kristallinen elektrischen Feldes am Ort des untersuchten Atomkerns, sofern der Feldgradient rotationssymmetrisch ist. Eine Abweichung von der Rotationssymmetrie kann nur bestimmt werden durch eine Untersuchung der Zeemanaufspaltung oder, bei Kernen mit  $I \geq 5/2$ , durch eine genaue Frequenzmessung der  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  und der  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ -Übergänge, da diese durch die Asymmetrie ein wenig gegeneinander verschoben werden. Solche Messungen hat LUDWIG<sup>20)</sup> für  $\text{KIO}_3$  und  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  ausgeführt und innerhalb seiner Messgenauigkeit keine Abweichung von der Rotationssymmetrie gefunden. Wir haben nur die  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ -Übergänge untersucht, können aber aus folgenden Gründen auch für die anderen Alkalijodate kleine Asymmetrieparameter annehmen: Mit Ausnahme von  $\text{KIO}_3$  liegen die Resonanzfrequenzen in regelmässigen Abständen nahe beieinander und nehmen mit zunehmender Ordnungszahl des Alkalis ab. Das gleiche Verhalten zeigen auch die Alkalibromate<sup>32) 33)</sup> und -chlorate<sup>34)</sup>, welche ebenfalls nur sehr kleine Asymmetrieparameter aufweisen<sup>34) 35)</sup>. Für  $\text{HIO}_3$  dagegen beträgt die Resonanzfrequenz 203 MHz<sup>20)</sup> bei einem Asymmetrieparameter von 45%<sup>36)</sup>.

Um aus den gemessenen Feldgradienten auf die Struktur in der Umgebung des betreffenden Atomkerns schliessen zu können, müsste man die Verteilung der elektrischen Ladung in Funktion der Kernabstände berechnen. Dies ist zur Zeit leider noch nicht möglich, es existieren nur recht grobe Näherungen<sup>37) 38)</sup>. Trotzdem können wir auf Grund unserer Messungen einige Aussagen über die Struktur der Alkalijodate machen. Kugelsymmetrische (Ionen) und oktaedrische Ladungsverteilungen erzeugen keine Feldgradienten in ihrem Zentrum<sup>39)</sup>. Die in sämtlichen Alkalijodaten beobachteten grossen Feldgradienten sind daher nicht mit den bisher als richtig angenommenen Perowskitstrukturen<sup>3)</sup> vereinbar, sondern deuten auf kovalent gebundene  $\text{IO}_3^-$ -Ionen. Die Debye-Scherrer-Diagramme von  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{RbIO}_3$  und  $\text{CsIO}_3$  gleichen sehr denjenigen von

perowskitähnlichen Strukturen. Zusammen mit dem Resultat der Kernquadrupolresonanzen führt uns dies zu der Annahme, dass diese Substanzen Strukturen vom Typ des  $\text{KBrO}_3$ <sup>2)</sup> mit der Raumgruppe  $R3m$  besitzen. Bezüglich der geometrischen Anordnung der Atome könnte man diese Struktur wohl als deformierten Perowskit bezeichnen. Wir wollen das nicht, weil wir die oktaedrische Koordination des B-Ions und den ionischen Charakter der chemischen Bindung als wesentliche Merkmale der Perowskitstruktur ansehen. Die  $\text{KBrO}_3$ -Struktur wurde röntgenographisch noch bei folgenden Halogenaten festgestellt<sup>2)</sup>:  $\text{RbClO}_3$ ,  $\text{TlClO}_3$ ,  $\text{TlBrO}_3$ ,  $\text{TlIO}_3$ <sup>\*)</sup>. Bis heute wurde nur die Struktur von  $\text{NaIO}_3$  zuverlässig bestimmt (vgl. 4.2), und dabei wurden auch solche Radikale gefunden; es sind stumpfe Pyramiden mit den Abständen  $\text{I}-\text{O} = 1,8 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{O} = 2,7 \text{ \AA}$ . Nur noch für  $\text{NH}_4\text{IO}_3$  wird eine ähnliche Struktur angegeben (26). Eine Vermutung über das Vorhandensein von  $\text{IO}_3$ -Gruppen in den übrigen Alkalijodaten wurde schon von MEGAW<sup>42)</sup> ausgesprochen.

Die Strukturen der übrigen Alkalijodate sollten nun neu bestimmt werden. Hierfür können die Kernquadrupolresonanzen wertvolle Hinweise geben, insbesondere wenn die Zeemanaufspaltung an Einkristallen gemessen wird, da hiermit die Orientierung der  $\text{IO}_3$ -Gruppen bestimmt werden kann. Leider ist es noch nicht möglich, aus der Resonanzfrequenz auf die Gestalt des  $\text{IO}_3$ -Radikals zu schliessen. Bis jetzt sind die  $\text{XO}_3$ -Gruppen nur in  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{NaBrO}_3$  und  $\text{NaClO}_3$  röntgenographisch genauer bestimmt worden<sup>2)</sup>. Bei den Bromaten nimmt der Feldgradient mit wachsenden  $\text{Br}-\text{O}$ -Abständen von  $\text{KBrO}_3$  ( $\text{Br}-\text{O} = 1,68 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{O} = 2,73 \text{ \AA}$ ) nach  $\text{NaBrO}_3$  ( $\text{Br}-\text{O} = 1,78 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{O} = 2,95 \text{ \AA}$ ) um 3,5% zu. Für verschiedene Halogene lässt sich kein einfacher Zusammenhang zwischen den Feldgradienten und der Grösse der  $\text{XO}_3$ -Gruppen angeben. Um eine empirische Relation zwischen diesen Grössen zu finden, müssten für ein und dasselbe Halogen mehrere Strukturen röntgenographisch genau bestimmt werden. Wäre eine solche Relation eindeutig nachweisbar, so könnte sie zur Strukturbestimmung innerhalb der Gruppe eines anderen Halogens herangezogen werden. Dieses Verfahren würde vor allem zur Strukturbestimmung von  $\text{ABO}_3$ -Verbindungen mit schwerem A und B nützlich sein, da hier die Sauerstoffionen nur wenig zur Intensität der Röntgenreflexe beitragen und ihre Positionen somit sehr schwer zu ermitteln sind.

In unserer Arbeit haben die Kernquadrupolresonanzen eine etwas ungewöhnliche Rolle gespielt, indem sie indirekt zur Entdeckung der

\*) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben wir auch in  $\text{TlIO}_3$  eine Kernquadrupolresonanz des  $\text{I}^{127}$  gefunden: 143,9 MHz bei 20°C. Dies stützt ebenfalls unsere Annahme der  $\text{KBrO}_3$ -Struktur. Wir werden an anderer Stelle noch ausführlicher darüber berichten.

Ferroelektrizität des  $\text{KIO}_3$  geführt haben. Das  $\text{KIO}_3$ -Pulver war ja weder röntgenographischen noch dielektrischen Messungen zugänglich. Mit den Kernquadrupolresonanzen konnten die vier Phasenumwandlungen entdeckt und die Umwandlungstemperaturen bestimmt werden. Nur diese Resultate haben uns bewogen, die ausserordentlich mühsamen Kristallzuchtexperimente immer wieder fortzusetzen, bis wir schliesslich zum Erfolg kamen. Für die Präparatherstellung haben die Kernquadrupolresonanzen ebenfalls wertvolle Hinweise gegeben. So können wir z. B. aussagen, dass das bei Zimmertemperatur kristallisierte  $\text{KIO}_3$ -Pulver offenbar aus einer Mischung der Phasen III und IV besteht, vgl. hierzu 3.1 und Fig. 9. Die Röntgenuntersuchungen an solchen Pulvern bei Zimmertemperatur können daher keine eindeutigen Resultate liefern.

Verschiedene Gitterplätze können sich durch die Grösse des Feldgradienten oder auch nur durch verschiedene Richtung des Feldgradienten unterscheiden, z. B. wenn die Grösse des Feldgradienten nur durch die Konfiguration der  $\text{IO}_3$ -Gruppe bestimmt ist. Die Elementarzelle kann dann mehrere solche Gruppen in verschiedener Orientierung enthalten. Es sind also in den Phasen I und II mindestens ein, in der Phase III mindestens zwei und in der Phase IV mindestens drei verschiedene Gitterplätze mit Jod besetzt, d. h. bei Zimmertemperatur enthält die Elementarzelle mindestens zwei Formeleinheiten  $\text{KIO}_3$ . Die Arbeit von SMITH und WELCH<sup>40)</sup>, die eine Zelle mit  $M = 1$  gefunden haben, sollte auch in dieser Hinsicht nochmals sorgfältig geprüft werden. Ob noch mehr verschiedene Jodplätze vorhanden sind, die sich nur durch die Orientierung der  $\text{IO}_3$ -Gruppe voneinander unterscheiden, kann erst an Hand einer Untersuchung der Zeemanaufspaltung in Einkristallen festgestellt werden. Hier ergibt sich die Möglichkeit zu einem interessanten Experiment. Wenn nämlich die  $\text{IO}_3$ -Gruppen als Dipole an der Ferroelektrizität des  $\text{KIO}_3$  beteiligt sind, könnte mit einer solchen Untersuchung eine Drehung dieser Dipole beim Anlegen eines elektrischen Feldes gemessen werden, sofern sie nicht gerade  $180^\circ$  beträgt. Merkwürdig ist die Tatsache, dass kleine Reste der Phasen II und IV weit über die Umwandlungspunkte hinaus erhalten bleiben (Fig. 9). Um hierüber genauere Aussagen machen zu können, müssten die Linienbreiten und Relaxationszeiten untersucht werden, doch stösst dies auf die in 2.1 erwähnten experimentellen Schwierigkeiten, an deren Lösung wir zur Zeit arbeiten.

Bei der Umwandlung  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  verdoppelt sich der Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz (Fig. 7). Dies deutet auf eine wesentliche Änderung im Schwingungszustand der  $\text{IO}_3$ -Gruppe<sup>6)</sup>. Es wäre durchaus denkbar, dass in Phase II ein ganzer Schwingungsfreiheitsgrad hinzukommt. Um dies mit Sicherheit aussagen zu können, müssten wir jedoch die Temperaturabhängigkeit der Infrarot-Absorptionsfrequenzen kennen.

Möglicherweise kann diese Erscheinung einmal mit der Ferroelektrizität des  $\text{KIO}_3$  in Zusammenhang gebracht werden, doch sind hierzu weitere experimentelle und theoretische Arbeiten notwendig. Eine andere mögliche Erklärung für das Verhalten der Kernquadrupolresonanzen in Phase II ist die folgende: Wir verlängern die geradlinige Frequenz-Temperatur-Kurve (Fig. 7) von Phase I und betrachten die Differenz zwischen dieser extrapolierten Kurve und der gemessenen Kurve in Phase II. Es zeigt sich, dass diese Frequenzdifferenz im ganzen Temperaturbereich der Phase II – in einem Punkt ( $100^\circ\text{C}$ ) willkürlich angepasst – zur Spontanpolarisation genau proportional ist. Dies ist verständlich, indem elektrische Dipole wesentlich zum Feldgradienten beitragen können. Eine ganz grobe Abschätzung zeigt, dass die beobachtete Frequenzabweichung grössenordnungsmässig mit dem vom Dipolmoment pro Elementarzelle erzeugten Feldgradienten übereinstimmt. Eine genaue Berechnung ist nicht möglich, da der Antishielding-Faktor des  $\text{IO}_3^-$ -Ions unbekannt ist und der Feldgradient eines Dipols mit  $r^{-4}$  variiert; das heisst der Abstand  $r$  (Dipol-Iodkern) müsste auch sehr genau bekannt sein. Wenn diese Interpretation zutrifft, so tritt die Änderung im Schwingungszustand des  $\text{IO}_3^-$ -Ions nicht bei der Umwandlung  $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$  ein, sondern erst bei der Umwandlung  $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$ .

Das Temperaturverhalten der Kernquadrupolresonanzen zeigt auch an, ob die einzelnen Phasen sprunghaft oder kontinuierlich ineinander übergehen. Wenn eine Resonanzlinie bei einer Phasenumwandlung verschwindet und gleichzeitig bei einer anderen Frequenz eine neue Linie zum Vorschein kommt, so entspricht dies einem sprunghaften Übergang von einer Phase zur andern, also einer Umwandlung erster Ordnung<sup>41</sup>). Bei der Umwandlung  $\text{II} \rightarrow \text{III}$  von  $\text{KIO}_3$  ist dies der Fall (Fig. 9). Ein stetiger Übergang zwischen den beiden Frequenzen wie bei der Umwandlung  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  deutet dagegen auf eine Umwandlung höherer Ordnung. Es ist auffällig, wie sich die Umwandlungen im Intensitätsverhalten der Resonanzen schon lange vorher ankündigen. Wir nehmen an, dass die Intensitätsabnahme von einer Verbreiterung der Linien herrührt, hervorgerufen durch innere Spannungszustände und Unordnung im Kristall in der Nähe der Umwandlungspunkte. Ganz anders verhalten sich die Resonanzen wiederum bei der Umwandlung  $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ . Obwohl noch eine neue Linie hinzukommt, werden die vorhandenen Linien nicht kleiner, sondern auch grösser. Dies kann durch eine Linienverschmälerung erklärt werden.

Die hexagonale Struktur von  $\text{LiIO}_3$  enthält nach ZACHARIASEN und BARTA<sup>25</sup>) keine  $\text{IO}_3^-$ -Radikale, sondern das Jod ist nahezu oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. Der Vergleich der Kernquadrupolresonanzen mit den anderen Jodaten führt uns aber zu der Annahme, dass auch in



$\text{LiIO}_3$  solche  $\text{IO}_3$ -Radikale vorhanden sind. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Resonanzen von  $\text{LiIO}_3$  sich bei der irreversiblen Umwandlung dieser Substanz zu einer völlig anderen Struktur fast nicht verändern. Dies kann so erklärt werden, dass die  $\text{IO}_3$ -Radikale sehr stabile Gebilde sind, die praktisch unverändert in die neue Struktur eingebaut werden.

An den übrigen Alkalijodaten ausser  $\text{KIO}_3$  haben wir mangels Einkristallen noch keine dielektrischen Messungen vorgenommen. Da das Verhalten der Kernquadrupolresonanzen in der ferroelektrischen Phase von  $\text{KIO}_3$  sehr von demjenigen der übrigen Alkalijodate abweicht, ist die Wahrscheinlichkeit für Ferroelektrizität in diesen Substanzen vielleicht nicht so gross. Die verschiedenen Effekte, die bei den Alkalijodaten im Verlauf dieser Arbeit entdeckt wurden, machen jedoch sicher eine weitere Untersuchung dieser Substanzen mit verfeinerten Methoden wünschenswert.

Eine Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Diskussionen verdanke ich Herrn Dr. H. GRÄNICH. Mein ganz besonderer Dank gilt auch unserem Laboranten, Herrn W. HUBER, der unentwegt die Kristallzuchtexperimente vorangetrieben hat. Ebenfalls möchte ich den Herren D. ITSCHNER und P. KESSELRING für nützliche Diskussionen und Unterstützung bei einem Teil der Experimente danken. Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER danke ich herzlich für Verständnis, Ansporn und Aufmunterung, und Herrn Prof. Dr. G. BUSCH bin ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes zu grossem Dank verpflichtet. Die finanziellen Mittel für diese Arbeit wurden uns von der Eidgenössischen Kommission zur Förderung der Wissenschaften zur Verfügung gestellt, wofür ich mich ebenfalls sehr bedanken möchte.

### Literaturverzeichnis

- 1) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 1. Band, 4. Teil (Springer 1955).
- 2) R. W. G. WYCKOFF, Crystal Structures Vol. II.
- 3) I. NARAY-SZABO, Műegyetemi Közlemenyek 1-1947.
- 4) A. HETTICH, Z. Phys. 65, 506 (1930).
- 5) H. G. DEHMELT und H. KRÜGER, Z. Phys. 129, 401 (1951).
- 6) T. P. DAS und E. L. HAHN, Solid State Physics Suppl. 1 (1958).
- 7) M. BUYLE-BODIN, Arch. Sci. 72, fasc. spec. 166 (1959).
- 8) A. ROBERTS, Rev. Sci. Instr. 18, 845 (1947).
- 9) N. J. HOPKINS, Rev. Sci. Instr. 20, 401 (1949).
- 10) T. C. WANG, Phys. Rev. 99, 566 (1955).
- 11) E. R. ANDREW, Nuclear Magnetic Resonance, Kap. 3.2 (Cambridge 1956).
- 12) Y. KÔI, J. phys. Soc. Japan 12, 49 (1957).

- 13) J. R. WHITEHEAD, Super-Regenerative Receivers (Cambridge 1950).
- 14) M. BUYLE-BODIN, Ann. Phys. 10, 533 (1955).
- 15) K. TSUKADA, J. phys. Soc. Japan 11, 956 (1956).
- 16) C. DEAN, Rev. Sci. Instr. 29, 1047 (1958).
- 17) D. ITSCHNER, Diplomarbeit ETH 1958.
- 18) H. G. DEHMELT, Phys. Rev. 91, 313 (1953).
- 19) P. KESSELRING, Helv. phys. Acta 33, 612 (1960).
- 20) G. LUDWIG, J. chem. Phys. 25, 159 (1956).
- 21) F. HERLACH, H. GRÄNICHNER und D. ITSCHNER, Arch. Sci. 12, fasc. spec. 182 (1959).
- 22) M. WOHLERS, Diplomarbeit ETH 1959.
- 23) W. HUME-ROTHERY und P. W. REYNOLDS, Proc. Roy. Soc. A 167, 25, (1938).
- 24) J. CHARVÉRIAT, Diplomarbeit ETH 1960.
- 25) W. H. ZACHARIASEN und F. A. BARTA, Phys. Rev. 37, 1626 (1931).
- 26) C. H. MCGILLAVRY und C. L. PANTHALEON VAN ECK, Rec. Trav. chim. 62, 729 (1943).
- 27) I. NARAY-SZABO und J. NEUGEBAUER, J. Amer. chem. Soc. 69, 1280 (1947).
- 28) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Bd. Jod (8. Auflage 1933).
- 29) W. KÄNZIG, Solid State Physics 4, 5 (1957).
- 30) A. N. HOLDEN, W. J. MERZ, J. P. REMEIKA und B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. 101, 962 (1956).
- 31) E. FATUZZO, J. Appl. Phys. 31, 1029 (1960).
- 32) K. SHIMOMURA, T. KUSHIDA, N. INOUE und T. IMAEDA, J. chem. Phys. 22, 1944 (1954).
- 33) A. L. SCHAWLOW, J. chem. Phys. 22, 1211 (1954).
- 34) H. ZELDES und R. LIVINGSTON, J. chem. Phys. 26, 1102 (1957).
- 35) T. KUSHIDA, Y. KôI, Y. IMAEDA, J. phys. Soc. Japan 9, 809 (1954).
- 36) R. LIVINGSTON und H. ZELDES, J. chem. Phys. 26, 351 (1957).
- 37) C. H. TOWNES und B. P. DAILEY, J. chem. Phys. 20, 35 (1952).
- 38) R. BERSOHN, J. chem. Phys. 29, 326 (1958).
- 39) M. H. COHEN und F. REIF, Solid State Physics 5, 321 (1957).
- 40) A. J. SMITH und A. J. E. WELCH, Acta cryst. 13, 653 (1960).
- 41) R. M. COTTS und W. D. KNIGHT, Phys. Rev. 96, 1285 (1954).
- 42) H. D. MEGAW, Ferroelectricity in Crystals (1956).
- 43) P. KESSELRING, F. HERLACH, D. ITSCHNER und H. R. WINTELER, Colloque Ampère 1960, Bulletin Ampère, 9<sup>e</sup> année, fasc. spéc., 645 (1960).



# Eine verallgemeinerte Störungstheorie für quantenmechanische Mehrteilchenprobleme

von **H. Primas**

(Laboratorium für physikalische Chemie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich)

(3. XI. 1960)

*Summary.* A generalized form of a perturbation theory for a (nonrelativistic) quantum mechanical many body Hamiltonian is given that can be useful for problems of quantum chemistry and other problems with a moderate number of particles. A modification of WATSON's  $t$ -Operator allows a perturbational development of a many body problem in terms of simpler subproblems. Some examples of such cluster approximations are given. The whole theory is formulated in operator form, no recourse is made to a representation in terms of state vectors and there are no assumptions about the degeneracy of the Hamiltonian. The given approximations to the level shift transformation are both unitary and LIE functions in every order of the development. Every step of the calculation can be done in the domain of a Lie algebra and it is recommended that, full advantage be taken of this fact in practical calculations. The use of the diagram technique is avoided and there are no explicit partial summations of the perturbation series, but similar results are gained by the systematic use of the unitary conditions, of the Lie character and the use of a modified  $t$ -Operator.

## 1. Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit analytischen Approximationsmethoden für das Eigenwertproblem eines  $N$ -Teilchen-Hamiltonoperators der Form

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j < k}^N \sum_{k}^N H_{jk} + \sum_{j < k < l}^N \sum_{k}^N \sum_{l}^N H_{jkl} + \cdots \quad (1.1)$$

$H_j$  = 1-Teilchenoperator,

$H_{jk}$  = 2-Teilchenoperator, etc.

Dabei sei  $N$  eine mässig grosse Zahl ( $N > 2$ ,  $N \ll \infty$ ). Im allgemeinen sind solche Probleme nicht in einer analytisch bequem zugänglichen Form lösbar, so dass man Approximationsmethoden anwenden muss. In allen

Formen einer Störungsrechnung wird vom Hamiltonoperator  $H$  ein Störoperator  $V$  abgespalten

$$H = K + V. \quad (1.2)$$

Natürlich sollte die Störung  $V$  «klein» sein, praktisch ist jedoch das Kriterium für die Aufspaltung von  $H$  in  $K$  und  $V$  im allgemeinen eine hinreichend einfache mathematische Struktur des Operators  $K$ . Um die Formeln der Rayleigh-Schrödingerschen Störungsrechnung praktisch auszuwerten, ist man beispielsweise oft gezwungen, den Operator  $K$  als Summe von 1-Teilchenoperatoren zu wählen, was dann allerdings vielfach eine schlechte Konvergenz der Reihenentwicklung verursacht. Zwar sind verschiedene Modifikationen der Rayleigh-Schrödingerschen Störungstheorie mit verbessertem Konvergenzverhalten bekannt<sup>1)</sup>, doch sind die damit verbundenen Schwierigkeiten bei komplizierteren Problemen oft untragbar. In neuerer Zeit wurden die Störungstheorie und ähnliche Approximationsmethoden eingehend untersucht, und es wurden beachtliche Fortschritte bei ihrer Anwendung auf das Mehrteilchenproblem des Atomkerns und der statistischen Mechanik erzielt\*). Von wichtigen Resultaten sind beispielsweise zu erwähnen:

a) die Abwesenheit von «unlinked clusters» in gewissen störungstheoretischen Entwicklungen der Energie (vgl. <sup>2)</sup> bis <sup>12)</sup>).

b) Einführung des  $t$ -Operators. Partielle Aufsummierung störungstheoretischer Entwicklungen. Clusterentwicklungen (vgl. <sup>9)</sup>, <sup>13)</sup> bis <sup>26)</sup>).

Diese Methoden sind meist für die Berechnung der Energie des Grundzustandes von Atomkernen oder für die Anwendung auf Probleme der statistischen Mechanik ( $N \rightarrow \infty$ ) entwickelt worden. Anwendungen der in diesen Arbeiten enthaltenen Ideen auf Probleme der Quantenchemie (das heisst auf die Struktur und das Verhalten einzelner Moleküle) sind uns bisher nicht bekannt geworden\*\*). Das mag damit zusammenhängen, dass diese Theorien in ihrer Originalform nicht direkt auf die Probleme der Quantenchemie anwendbar sind, auch ist die übliche Beschränkung des Formalismus auf die Berechnung der Energie des Grundzustandes für viele Anwendungen der Quantenchemie und der Molekülspektroskopie nicht hinreichend.

Wir geben im folgenden eine verallgemeinerte Störungstheorie des Eigenwertproblems eines Hamiltonoperators vom Typus der Gl. (1.1). Dabei wurden einige der Resultate der erwähnten neueren Arbeiten berücksichtigt; andererseits wurde im Formalismus auf die Bedürfnisse

\*) Eine vollständige Aufzählung aller wichtigen Arbeiten würde hier zu weit führen. Man vergleiche die Arbeiten <sup>2)</sup> bis <sup>26)</sup>. Weitere Literaturzitate finden sich in <sup>27)</sup>, <sup>28)</sup> und <sup>29)</sup>.

\*\*) Man vergleiche etwa die Referate <sup>29)</sup> bis <sup>33)</sup>.

einer auf chemische Probleme anwendbaren Theorie der Moleküle Rücksicht genommen. Es wird eine Entwicklung des Levelshiftoperators und der dazugehörigen unitären Transformation angegeben, bei welcher Kenntnisse über lösbare Subprobleme weitgehend mitberücksichtigt werden können. Die Idee der Methode wird in Kapitel 2 skizziert. Die mathematische Behandlung ist durchwegs in Operatorenform durchgeführt, was die Übersichtlichkeit ausserordentlich erleichtert. Da diese Form der Darstellung nicht sehr üblich zu sein scheint, geben wir in einem Anhang eine Zusammenstellung der benützten mathematischen Hilfsmittel. Anwendungen dieser Methoden auf Probleme der Molekülspektroskopie und der Quantenchemie sollen an anderer Stelle diskutiert werden.

## 2. Skizzierung der Methode

Der Hamiltonoperator sei ein hermitescher Operator endlicher Dimension\*), von dem wir (in vorläufig willkürlicher Weise) einen hermiteschen Operator  $K$  abspalten,

$$H = K + V, \quad H = H^\dagger, \quad K = K^\dagger. \quad (2.1)$$

Sowohl  $H$  als auch  $K$  dürfen einen beliebigen Entartungsgrad aufweisen. Vom Operator  $K$  nehmen wir an, dass seine Spektralzerlegung bekannt sei\*\*),

$$K = \sum_n \kappa_n K_n \quad (\text{per def. ist } \kappa_n \neq \kappa_m \text{ für } n \neq m) \quad (2.2)$$

$\kappa_n$  = reelle Zahlen (Eigenwerte von  $K$ )

$$K_n K_m = \delta_{nm} K_n, \quad \sum_n K_n = 1. \quad (2.3)$$

Gemäss den im Anhang genauer dargelegten Methoden ordnen wir jedem Operator  $X$  einen «Diagonalteil»  $\langle X \rangle$  bezüglich  $K$  zu,

$$\langle X \rangle = \sum_n K_n X K_n. \quad (2.4)$$

Diese Definition ist auch für entartete Operatoren  $K$  eindeutig.

\*) Die Voraussetzung der endlichen Dimension machen wir lediglich der Einfachheit halber. Alle Begriffsbildungen sind so gewählt, dass sie ohne wesentliche Schwierigkeiten auf Operatoren aus dem Operatorenbereich eines Hilbertschen Raumes übertragen werden können (vgl. dazu <sup>34</sup>) und <sup>35</sup>)).

\*\*) Für die praktische Auswertung der Schlussresultate benötigt man die Spektralzerlegung nicht, dafür genügen die im Anhang gegebenen Lie'schen Darstellungen der Operatoren  $\langle \dots \rangle$  und  $1/k$ .

Wir suchen nun einen unitären Operator  $U$ , der den Hamiltonoperator  $H$  auf die «Levelshift-Darstellung» bringt:

$$U(K + V) U^\dagger = K + W \quad (U U^\dagger = U^\dagger U = 1). \quad (2.5)$$

Dabei ist  $W$  der sogenannte Levelshiftoperator (vgl. <sup>36</sup>), definiert durch

$$W = \langle W \rangle. \quad (2.6)$$

Folgende Normierung des unitären Operators  $U$ ,

$$\langle \ln(U) \rangle = 0 \quad (2.7)$$

ist mit (2.5) und (2.6) verträglich und definiert  $U$  eindeutig (vgl. <sup>37</sup>).

Unser Ziel ist nun, Reihenentwicklungen der Operatoren  $U$  und  $W$  zu erhalten. Die gewöhnliche Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung setzt nun

$$H = K + \varepsilon V,$$

$$U = \sum \varepsilon^n U_n,$$

$$W = \sum \varepsilon^n W_n$$

und berechnet die Operatoren  $U_n$  und  $W_n$ , wobei man praktisch die Reihenentwicklung nach einer endlichen Zahl von Termen abbricht. Gegen ein solches Verfahren kann man folgende Einwände erheben:

a) Der Näherungsoperator  $K + \varepsilon W_1 + \dots + \varepsilon^n W_n$  wird aus  $K + \varepsilon V$  durch eine nichtunitäre Transformation erhalten. Denn obwohl  $U$  unitär ist, ist  $1 + \varepsilon U_1 + \dots + \varepsilon^n U_n$  nicht unitär. In vielen Problemen der Spektroskopie, Problemen von Linienverbreiterungen (vgl. <sup>38</sup>) usw. ist es aber unumgänglich notwendig, dass die Approximation der Transformation auf die Levelshift-Darstellung exakt unitär ist.

b) Der Operator  $1 + \varepsilon U_1 + \dots + \varepsilon^n U_n$  kann nicht als Lie-Funktion\*) dargestellt werden. Zwar kann die Entwicklung des Levelshiftoperators  $W = K + \varepsilon W_1 + \dots + \varepsilon^n W_n$  als Lie-Funktion dargestellt werden, doch wird in den meisten Formulierungen der Störungstheorie von dieser bedeutsamen Möglichkeit keinen Gebrauch gemacht.

c) Die Darstellung von  $H$  als  $H = K + \varepsilon V$  ist eine wesentliche Einschränkung der Flexibilität der Störungsrechnung und kann zu einem

\*) Vgl. Anhang.

schlechten Konvergenzverhalten der Störungsreihen führen. Seit der Einführung des  $t$ -Operators durch WATSON<sup>13)</sup> weiss man, dass  $\varepsilon V$  durchaus nicht der zweckmässigste Entwicklungsoperator sein muss. Weiter versperrt man sich durch die Darstellung  $H = K + \varepsilon V$  oft die Berücksichtigung von explizite bekannten Lösungen von Subproblemen in der Störungsrechnung.

Der ganze Fragenkomplex des Auftretens von «linked clusters» (vgl. 2), 9)) hängt auf das engste mit den Einwänden a) und b) zusammen (vgl. dazu 8)). *Wir verlangen daher von unserer Entwicklung, dass  $U$  in jeder Ordnung der Störungsrechnung exakt unitär und eine Lie-Funktion ist.* Unseres Wissens führen nur Exponentialansätze für  $U$  zu einer automatischen Erfüllung dieser beiden Forderungen.

Ob man den Ansatz

$$U = \exp \{ \varepsilon G_1 + \varepsilon^2 G_2 + \dots \}$$

oder

$$U = \dots \exp (\varepsilon^2 G_2) \exp (\varepsilon G_1)$$

wählt, ist unwesentlich. Im folgenden setzen wir immer

$$U = \exp G, \quad G = -G^\dagger, \quad \langle G \rangle = 0 \quad (2.8)$$

wobei  $\langle G \rangle = 0$  aus Gl. (2.7) folgt.

Um den Einwand c) zu berücksichtigen, lassen wir uns eine beliebige Potenzreihenentwicklung von  $V$  offen,

$$V = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n V_n, \quad (\partial K / \partial \varepsilon = 0). \quad (2.9)$$

Die Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung ist dann der Spezialfall  $V_n = 0$  für  $n > 1$ . Im folgenden Kapitel 3 geben wir eine allgemeine formale Störungsrechnung für eine beliebige Zerlegung des Operators  $V$  gemäss Gl. (2.9), das heisst explizite Formeln zur Berechnung der Operatoren  $G_n$  und  $W_n$  in den Entwicklungen von  $G$  und  $W$  nach Potenzen von  $\varepsilon$ ,

$$G = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n G_n, \quad W = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n W_n. \quad (2.10)$$

Durch eine Verallgemeinerung des Watsonschen  $t$ -Operators, können die verschiedensten Entwicklungen des Operators  $V$  gemäss Gl. (2.9) gewonnen werden, die zu praktisch nützlichen Clusterentwicklungen von  $G$  und  $W$  führen. Auf diese Frage wird im Kapitel 4 und 5 eingegangen.

### 3. Verallgemeinerte unitäre und Lie'sche Störungsrechnung

Setzt man Gl. (2.8) in Gl. (2.5) ein und berücksichtigt die Haussdorffsche Formel (A.18), so erhält man

$$\begin{aligned} K + W &= e^G (K + V) e^{-G} \\ &= K + V + \frac{1}{1!} [G, K + V] + \frac{1}{2!} [G, [G, K + V]] + \\ &\quad + \frac{1}{3!} [G, [G, [G, K + V]]] + \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

oder mit Hilfe der Potenzreihenentwicklungen (2.9) und (2.10):

$$\begin{aligned} K + \varepsilon W_1 + \varepsilon^2 W_2 + \varepsilon^3 W_3 + 0(\varepsilon^4) &= \\ = K + \varepsilon \{V_1 + [G_1, K]\} &+ \\ + \varepsilon^2 \left\{ V_2 + [G_1, V_1] + \frac{1}{2} [G_1, [G_1, K]] + [G_2, K] \right\} &+ \\ + \varepsilon^3 \left\{ V_3 + [G_2, V_1] + [G_1, V_2] + [G_3, K] + \frac{1}{2} [G_1, [G_1, V_1]] + \right. &+ \\ + \frac{1}{2} [G_1, [G_2, K]] + \frac{1}{2} [G_2, [G_1, K]] + \frac{1}{6} [G_1, [G_1, [G_1, K]]] &+ \\ \left. + 0(\varepsilon^4) \right\}. & \end{aligned} \quad (3.2)$$

Es ist bequem, einen Operator  $F$  einzuführen, definiert durch

$$F = [K, G], \quad F_n = [K, G_n]. \quad (3.3)$$

Wegen  $\langle G \rangle = 0$ , Gl. (2.8), folgt mit Gl. (A.33) die Umkehrung

$$G = \frac{1}{k} (F), \quad G_n = \frac{1}{k} (F_n) \quad (3.4)$$

wobei  $1/k$  der im Anhang definierte Superoperator ist Gl. (A.31).

Damit ergibt sich durch Koeffizientenvergleich in Gl. (3.2):

$$W_1 + F_1 = V_1,$$

$$W_2 + F_2 = V_2 + \frac{1}{2} [G_1, V_1 + W_1],$$

$$\begin{aligned} W_3 + F_3 &= V_3 + \frac{1}{2} [G_1, V_2 + W_2] + \frac{1}{2} [G_2, V_1 + W_1] + \\ &+ \frac{1}{12} [G_1, [G_1, V_1 - W_1]]. \end{aligned} \quad (3.5)$$



Diese Gleichungen können durch Anwendung der Operationen  $\langle \dots \rangle$  resp.  $\mathbf{1}/\mathbf{k} (\dots)$  rekursiv gelöst werden, da  $\langle W_n \rangle = W_n$ ,  $\langle G_n \rangle = \langle F_n \rangle = 0$  und  $\mathbf{1}/\mathbf{k} (W_n) = 0$ ,  $\mathbf{1}/\mathbf{k} (F_n) = G_n$ . Beachtet man ferner die Gleichungen (A.20) bis (A.26) und (A.35) bis (A.41), so folgen nach kurzer, einfacher Rechnung folgende Resultate:

$$W_1 = \langle V_1 \rangle,$$

$$W_2 = \langle V_2 \rangle + \frac{1}{2} \left\langle \left[ \frac{1}{\mathbf{k}} V_1, V_1 \right] \right\rangle,$$

$$W_3 = \langle V_3 \rangle + \left\langle \left[ \frac{1}{\mathbf{k}} V_1, V_2 \right] \right\rangle + \frac{1}{6} \left\langle \left[ \frac{1}{\mathbf{k}} V_1, \left[ \frac{1}{\mathbf{k}} V_1, 2 V_1 + W_1 \right] \right] \right\rangle,$$

$$G_1 = \frac{1}{\mathbf{k}} V_1 \quad (3.6)$$

$$G_2 = \frac{1}{\mathbf{k}} V_2 + \frac{1}{2} \frac{1}{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{\mathbf{k}} V_1, V_1 + W_1 \right],$$

$$\begin{aligned} G_3 = & \frac{1}{\mathbf{k}} V_3 + \frac{1}{2} \frac{1}{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{\mathbf{k}} V_1, V_2 + W_2 \right] + \frac{1}{2} \frac{1}{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{\mathbf{k}} V_2, V_1 + W_1 \right] + \\ & + \frac{1}{12} \frac{1}{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{\mathbf{k}} V_1, \left[ \frac{1}{\mathbf{k}} V_1, V_1 - W_1 \right] \right] + \frac{1}{4} \frac{1}{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{\mathbf{k}} (V_1 + \right. \right. \\ & \left. \left. + W_1), V_1 + W_1 \right] \right]. \end{aligned}$$

Mit Hilfe von Relation (A.41) können die Ausdrücke für  $W_n$  scheinbar einfacher geschrieben werden, zum Beispiel

$$W_2 + \langle V_2 \rangle - \left\langle V_1 \frac{1}{\mathbf{k}} V_1 \right\rangle, \text{ etc.} \quad (3.7)$$

in welcher Form die konventionelle Störungstheorie ( $V_1 = V$ ,  $V_n = 0$  für  $n > 1$ ) oft formuliert wird (vgl. etwa <sup>2), 9)</sup>). Die Lie'sche Schreibweise in der Form (3.6) hat aber gegenüber der konventionellen (3.7) beträchtliche Vorteile (insbesondere, da  $\mathbf{1}/\mathbf{k} (\dots)$  und  $\langle \dots \rangle$  Lie'sche Operatoren sind. Vgl. Anhang). So muss zur Berechnung von  $W_2$  nur der Kommutator von  $\mathbf{1}/\mathbf{k} (V_1)$  und  $V_1$  bekannt sein. Vielfach ist dieser Kommutator wesentlich einfacher zu berechnen als das gewöhnliche Produkt  $V_1 \mathbf{1}/\mathbf{k} (V_1)$ . Die Berechnung in der Form (3.7) führt oft auf nichtphysikalische Terme, die sich dann zwar gegenseitig wieder kompensieren, aber doch die Rechnung unnötig komplizieren. Solche Schwierigkeiten werden in Kommutatorform von Gl. (3.6) automatisch vermieden.

#### 4. Entwicklung nach dem T-Operator

Zur störungstheoretischen Behandlung singulärer oder grosser Störoperatoren  $V$  wurde von WATSON<sup>13)</sup> der sogenannte  $t$ -Operator eingeführt, der in unserer Operatorschreibweise durch die Integralgleichung

$$t = V + V \frac{1}{k} (t)$$

mit den 2-Teilchen-Potentialen  $V$  und dem Propagator  $1/k$  definiert ist. Die Störungstheorie wird dann in Potenzen von  $t$  (und nicht in Potenzen der Potentiale) durchgeführt, was zu erheblichen Konvergenzverbesserungen führen kann. TOBOCMAN<sup>17)</sup> hat diesen Ansatz verallgemeinert und zeigte, dass die Integralgleichung\*)

$$t = V + V \frac{1}{k} (t) - \langle t \rangle V \frac{1}{k} (V^{-1} t)$$

zu einem  $t$ -Operator führt, dessen Diagonaleil gerade gleich dem Levelshiftoperator  $W$  ist,  $\langle t \rangle = W$ . Dadurch erreicht Tobocman eine Kompensation der unphysikalischen «unlinked clusters». Wir glauben nun, dass es zweckmässiger ist, den  $t$ -Operator etwas anders zu definieren. In Anschluss an TOBOCMAN verlangen wir von diesem Operator, den wir  $T$ -Operator nennen wollen, dass der Diagonaleil von  $T$  den Levelshiftoperator  $W$  ergeben soll. Dagegen soll der Nichtdiagonaleil von  $T$  die Information über die Erzeugende  $G$  der Levelshifttransformation ergeben. Die Struktur der in Kapitel 3 entwickelten Störungstheorie legt nun folgenden Ansatz nahe (vgl. Gl. 3.5):

$$T = W + F, \quad (F = [K, G]), \quad (4.1)$$

so dass dann gilt:

$$W = \langle T \rangle, \quad G = \frac{1}{k} (T). \quad (4.2)$$

Wenn man also den Operator  $T$  kennt, sind die Operatoren  $W$  und  $G$  ohne Schwierigkeiten zu berechnen ( $K$  ist ja voraussetzungsgemäss ein Operator einfacher Struktur), so dass wir den Operator  $T$  durchaus als «Lösung» des gesuchten Problems betrachten können. Im Gegensatz zu dem Watsonschen  $t$ -Operator scheint es keine *einfache* Gleichung für den  $T$ -Operator zu geben, doch bedeutet dies keineswegs eine Schwierigkeit.

\*) Die Übertragung auf eine Operatorschreibweise ist nicht eindeutig. Von unserem Standpunkt aus wäre es natürlicher zu definieren:  $t = VU$  (vgl. Gl. 2.5). Dann ist automatisch  $W = \langle t \rangle$  und aus Gl. 2.5 folgt dann für  $t$  die Integralgleichung

$$t = V + \frac{1}{k} (t) - V \frac{1}{k} \{ V^{-1} t \langle t \rangle \}.$$

Eine Möglichkeit, eine Entwicklung des Störoperators  $V$  gemäss Gl. (2.9) zu erhalten, besteht in der Aufteilung des Mehrkörperproblems in lösbare Subprobleme. Beispiele für solche Aufteilungen geben wir im folgenden Kapitel. Sind diese Subprobleme explizite lösbar, so sind auch die entsprechenden  $T$ -Operatoren bekannt. Wir werden zeigen, dass der  $T$ -Operator des Gesamtproblems nach den  $T$ -Operatoren der Subprobleme entwickelt werden kann. Wir nehmen also an, dass der Störoperator  $V$  des Hamiltonoperators  $H = K + V$  irgendwie aufgeteilt werden könne

$$V = \sum_{\alpha} V^{\alpha}, \quad (4.3)$$

so dass die Lösungen der Subprobleme mit dem Hamiltonoperator

$$K + V^{\alpha}$$

explizite lösbar seien. Das heisst in der Levelshift-Darstellung der Subprobleme

$$\exp(G^{\alpha}) (K + V^{\alpha}) \exp(-G^{\alpha}) = K + W^{\alpha} \quad (4.4)$$

sollen die Operatoren  $G^{\alpha}$  und  $W^{\alpha}$  bekannt sein und damit der Operator  $T^{\alpha*}$

$$\varepsilon T^{\alpha} = W^{\alpha} + F^{\alpha} \quad \text{mit} \quad F^{\alpha} = [K, G^{\alpha}]. \quad (4.5)$$

$$W^{\alpha} = \varepsilon \langle T^{\alpha} \rangle, \quad G^{\alpha} = \varepsilon \frac{1}{k} (T^{\alpha}). \quad (4.6)$$

Um das Mehrteilchenproblem nach den Operatoren  $T^{\alpha}$  zu entwickeln, drücken wir zunächst den Operator  $V^{\alpha}$  durch den Operator  $T^{\alpha}$  aus. Dazu schreiben wir Gl. (4.4) um als

$$K + V^{\alpha} = \exp\left(-\varepsilon \frac{1}{k} T^{\alpha}\right) (K + \varepsilon \langle T^{\alpha} \rangle) \exp\left(\varepsilon \frac{1}{k} T^{\alpha}\right). \quad (4.7)$$

Mit

$$V^{\alpha} = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n V_n^{\alpha} \quad (4.8)$$

und der Hausdorffschen Formel (A.18) folgt dann aus (A.17) durch Vergleich gleicher Potenzen in  $\varepsilon$ :

$$V_n^{\alpha} = \frac{(-)^n}{n!} \left[ \frac{1}{k} (T^{\alpha}), K \right]_n - \frac{(-)^n}{(n-1)!} \left[ \frac{1}{k} (T^{\alpha}), \langle T^{\alpha} \rangle \right]_{n-1}.$$

\*)  $\varepsilon$  ist lediglich ein Entwicklungsparameter, den wir später wieder gleich eins setzen.

Wegen 
$$\left[ K, \frac{1}{k} (T^\alpha) \right] = T^\alpha - \langle T^\alpha \rangle = \varepsilon^{-1} F^\alpha$$

folgt 
$$\left[ \frac{1}{k} (T^\alpha), K \right]_n = -\varepsilon^{-n} [G^\alpha, F^\alpha]_{n-1},$$

$$\left[ \frac{1}{k} (T^\alpha), \langle T^\alpha \rangle \right]_{n-1} = \varepsilon^{-n} [G^\alpha, W^\alpha]_{n-1}$$

und somit

$$\varepsilon^n V_n^\alpha = -\frac{(-)^n}{n!} [G^\alpha, F^\alpha + n W^\alpha]_{n-1}. \quad (4.9)$$

Mit Gl. (2.9), (4.3) und (4.8) folgt damit für die ersten Ordnungen:

$$\begin{aligned} \varepsilon V_1 &= + \sum_{\alpha} \{F^\alpha + W^\alpha\}, \\ \varepsilon^2 V_2 &= - \sum_{\alpha} \left[ G^\alpha, \frac{1}{2} F^\alpha + W^\alpha \right], \\ \varepsilon^3 V_3 &= + \sum_{\alpha} \left[ G^\alpha, \left[ G^\alpha, \frac{1}{6} F^\alpha + \frac{1}{2} W^\alpha \right] \right]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Setzt man diese Relationen in die Gl. (3.6) ein, so folgt bei Berücksichtigung der Gl. (A.20) bis (A.26) und (A.35 bis (A.41) folgende Entwicklung:

$$\begin{aligned} W_1 &= \sum_{\alpha} W^\alpha, \\ W_2 &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \langle [G^\alpha, F^\beta] \rangle, \\ W_3 &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \gamma} \sum \langle [G^\alpha, [G^\beta, \frac{1}{3} F^\gamma + \frac{1}{2} W^\gamma]] \rangle \\ &\quad - \sum_{\alpha \neq \beta} \sum \langle [G^\alpha, [G^\beta, \frac{1}{6} F^\beta + \frac{1}{2} W^\beta]] \rangle, \\ G_1 &= \sum_{\alpha} G_{\alpha}, \\ G_2 &= \frac{1}{k} \sum_{\alpha \neq \beta} \left[ G^\alpha, \frac{1}{2} F^\beta + W^\beta \right]. \end{aligned} \quad (4.11)$$

In erster Näherung setzt sich also sowohl der Levelshiftoperator  $W$  als auch die Erzeugende  $G$  der Levelshifttransformation *additiv* aus den entsprechenden Grössen der Subprobleme zusammen. Diese Tatsache

ist von Bedeutung für eine Begründung der empirisch oft beobachteten Additivität von Moleküleigenschaften (wie magnetische Suszeptibilität, chemical shift usw.). In den höheren Ordnungen beachte man die Summationsbeschränkungen, welche besagen, dass die Entwicklung bei der ersten Ordnung abbricht, falls das Mehrteilchenproblem mit dem  $\alpha$ -ten Subproblem identisch ist.

### 5. Beispiele für Clusterentwicklungen

Wir geben nun einige Beispiele, wie der Störoperator  $V$  gemäss Gl. (4.3) zerlegt werden kann. Nur um ein bestimmtes Beispiel vor Augen zu haben, nehmen wir an, dass der Hamiltonoperator  $H$  folgende Struktur aufweise:

$$H = \sum_{n=1}^N H_n + \sum_{n < m}^N \sum_{m}^N H_{nm} \quad (5.1)$$

wobei  $H_n$  1-Teilchen-Operatoren und  $H_{nm}$  2-Teilchen-Operatoren seien.

#### *Entwicklung nach 2-Teilchen-Wechselwirkungen*

Der einfachste Fall einer Clusterentwicklung ist eine Entwicklung nach 2-Teilchen-Wechselwirkungen. Aus rechnerischen Gründen ist es immer angenehm,  $K$  als Summe von 1-Teilchen-Operatoren zu wählen, im einfachsten Fall als

$$K = \sum_n H_n \quad (5.2)$$

und damit

$$V = \sum_{n < m} \sum H_{nm}. \quad (5.3)$$

Als lösbares Subproblem betrachten wir das reine 2-Teilchen-Problem

$$H_n + H_m + H_{nm}. \quad (5.4)$$

Gemäss Gl. (4.3) teilen wir hier den Störoperator  $V$  in eine Summe von 2-Teilchen-Operatoren  $V^\alpha$  auf, mit

$$V^\alpha = H_{nm}, \quad (5.5)$$

wobei hier nun der Index  $\alpha$  ein Teilchenpaar  $(n, m)$  bedeutet ( $n < m$ ). Da  $K$  eine Summe von 1-Teilchen-Operatoren ist, sind die Operatoren  $G$  und  $W$  für die Probleme

$$K + V^\alpha \quad \alpha = (n, m) \quad (5.6)$$

und

$$H_n + H_m + H_{nm} \quad (5.7)$$

identisch, das heisst es gilt

$$\exp(G^\alpha) (K + V^\alpha) \exp(-G^\alpha) = K + W^\alpha, \quad (5.8)$$

$$\exp(G_{nm}) (H_n + H_m + H_{nm}) \exp(-G_{nm}) = H_n + H_m + W_{nm}, \quad (5.9)$$

wobei

$$G^\alpha = G_{nm}, \quad W^\alpha = W_{nm}. \quad (5.10)$$

Ist somit die Lösung des reinen 2-Teilchen-Operators (5.7) bekannt, so sind gemäss Gl. (5.9) die Operatoren  $G_{nm} = G^\alpha$  und  $W_{nm} = W^\alpha$  bekannt und damit können mit den allgemeinen Formeln (4.11) die Zweiercluster-Entwicklungen des Levelshiftoperators  $W$  und der Erzeugenden  $G$  der Levelshifttransformation erhalten werden. Diese Entwicklung hat folgende bemerkenswerte Eigenschaften:

a) Die Approximationen *erster* Ordnung nach Gl. (4.11) geben genau dann das *exakte* Resultat, wenn jedes Teilchen nur mit einem einzigen anderen Teilchen gekoppelt ist. In diesem Spezialfall verschwinden alle höheren Näherungen\*).

b) Für den Fall sehr kleiner Kopplungskonstanten zwischen zwei Teilchen reduziert sich die  $n$ -te Ordnung dieser Clusterentwicklung genau auf die  $n$ -te Ordnung der Rayleigh-Schrödingerschen Störungsrechnung.

c) Die Konvergenz Clusterentwicklung ist immer besser als diejenige der entsprechenden Rayleigh-Schrödingerschen Störungsrechnung.

Diese 2-Teilchen-Entwicklung ist dann sinnvoll und gut konvergent, wenn je zwei stark gekoppelte Teilchen nur schwach an andere stark gekoppelte Teilchenpaare gebunden sind.

### *Entwicklung nach $n$ -Teilchen-Wechselwirkungen*

Die obige 2-Teilchen-Clusterentwicklung kann leicht verallgemeinert werden. Es sei nur der Fall einer 3-Teilchen-Clusterentwicklung kurz diskutiert. In diesem Falle steht der Index  $\alpha$  für ein Triplet von Teilchen,

$$\alpha = (n, m, l) \quad \text{mit} \quad n < m < l.$$

Für den Operator  $V^\alpha$  wählen wir den 3-Teilchen-Operator

$$V^\alpha = H_{nm} + H_{ml} + H_{nl}. \quad (5.11)$$

---

\*) Würde man für die Levelshifttransformation  $U$  einen anderen als einen Exponentialansatz gemacht haben, so würden physikalisch nicht sinnvolle Kreuzterme auftreten.



Somit lautet die Zerlegung von  $V$

$$V = \frac{2}{\binom{N}{3}} \sum V^\alpha. \quad (5.12)$$

Der Operator  $K$  ist wiederum eine Summe von 1-Teilchen-Operatoren,

$$K = \sum_n H_n$$

und somit reduziert sich das Auffinden der Operatoren  $W^\alpha$  und  $G^\alpha$  auf die Lösung des reinen 3-Teilchen-Problems.

$$H_n + H_m + H_l + H_{nm} + H_{ml} + H_{nl}. \quad (5.13)$$

Alle Bemerkungen, die bei der 2-Teilchen-Entwicklung gemacht wurden, gelten mutatis mutandis auch für die 3- und  $n$ -Teilchen-Entwicklungen. Die Kombination von verschiedenartiger Clusterentwicklungen kann in praktischen Anwendungen von Wichtigkeit sein. Beispielsweise kann das 4-Teilchen-Problem

$$H = K + V,$$

$$K = H_1 + H_2 + H_3 + H_4,$$

$$V = H_{12} + H_{13} + H_{14} + H_{23} + H_{24} + H_{34}$$

nach einem 3-Teilchen-Problem  $V^\alpha$  und drei 2-Teilchen-Problemen  $V^\beta$ ,  $V^\gamma$ ,  $V^\delta$  entwickelt werden, wobei

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^\gamma + V^\delta,$$

$$V^\alpha = H_{12} + H_{13} + H_{23},$$

$$V^\beta = H_{14},$$

$$V^\gamma = H_{24},$$

$$V^\delta = H_{34}.$$

### *Self-Consistent Methode für die 1-Teilchen-Wechselwirkungen*

Der Levelshiftoperator  $W$  kann in 1-Teilchen-Operatoren  $W_n$ , 2-Teilchen-Operatoren  $W_{nm}$  usw. zerlegt werden,

$$W = \sum_{1 \leq n}^N W_n + \sum_{n < m}^N \sum_{m}^N W_{nm} + \dots$$

Wählt man nun als ungestörten Operator  $K$  statt dem naheliegenden Ansatz Gl. (5.2) den Operator

$$K = \sum_{n=1}^N W_n$$

so erhält man eine wesentlich verbesserte Konvergenz. Gemäss Gl. (5.1) ist dann  $V = H - K$  gegeben durch

$$V = \sum_{n < m}^N \sum_{m}^N H_{nm} + \sum_{n=1}^N (H_n - W_n)$$

oder mit

$$V^\alpha = H_{nm} + \frac{H_n - W_n}{N-1} + \frac{H_m - W_m}{N-1} \quad (\alpha = (n, m))$$

ist

$$V = \sum_{\alpha} V^\alpha.$$

Das zugeordnete 2-Teilchen-Problem  $K + V^\alpha$  reduziert sich wiederum auf dasjenige von  $W_n + W_m + V^{nm}$ . Da die Operatoren  $W_n$  nicht bekannt sind, muss das Problem iterativ gelöst werden. Man beginnt mit  $H_n + H_m + V^{nm}$ , berechnet (in einer gewissen Näherung) den Levelshiftoperator  $W'$  mit

$$W' = \sum W'_n + \sum W'_{nm}$$

und benützt  $W'_n$  als nächste Näherung für  $W_n$  usw. Man setzt das Verfahren so lange fort, bis  $W^{(p)} \approx W^{(p+1)}$ . Vielfach ist diese Iteration vorzüglich konvergent.

### *Andere Methoden*

Der Formalismus von Kapitel 3 und 4 ist sehr allgemein und lässt eine Unzahl von Varianten zu. In den obigen Beispielen wurde der ungestörte Operator  $K$  immer als Summe von 1-Teilchen-Operatoren gewählt. Eine solche Wahl ist nicht notwendig, aber im allgemeinen führt ein anderer Ansatz auf erhebliche rechnerische Schwierigkeiten. So ist dann beispielsweise das Problem Gl. (5.6) wesentlich komplizierter als dasjenige von Gl. (5.7), ebenso die Berechnung von  $\langle X \rangle$  und  $1/k(X)$ .

Alle obigen Entwicklungen sind für beliebige Entartungsgrade des Hamiltonoperators  $H$  und  $K$  gültig. Bei Problemen mit Symmetrie wird natürlich eine gruppentheoretische Reduktion wesentliche Vereinfachungen bringen. In Clusterentwicklungen wird man die Subprobleme der Symmetrie angepasst wählen. Auf diese gruppentheoretischen Fragen werden wir an anderer Stelle zurückkommen.

Ich danke dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften und der Firma HOFFMANN-LA ROCHE AG., Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Anhang: Mathematische Hilfsmittel

### Operatoren und Superoperatoren eines unitären Raumes

(vgl. <sup>39)</sup>, <sup>40)</sup>, <sup>41)</sup>)

$\mathfrak{U}$  sei der durch die Zustandsvektoren eines quantenmechanischen Systems aufgespannte unitäre Raum. Die Dimension von  $\mathfrak{U}$  nehmen wir der Einfachheit halber als endlich an.  $A, B, C, \dots$  seien die zu dem unitären Raum  $\mathfrak{U}$  assoziierten Operatoren. Die durch alle Operatoren über  $\mathfrak{U}$  aufgespannte Algebra heiße die *Operatorenalgebra*  $\mathfrak{A}$  (oder der Operatorenbereich  $\mathfrak{A}$ ) des unitären Raumes  $\mathfrak{U}$ . Durch die Metrik von  $\mathfrak{U}$  ist zu jedem Operator  $A \in \mathfrak{A}$  in der üblichen Weise der zu  $A$  adjungierte Operator  $A^\dagger \in \mathfrak{A}$  definiert.

Die Operatorenalgebra  $\mathfrak{A}$  ist ein linearer Raum über dem es wieder lineare Operatoren – sogenannte *Superoperatoren*  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \dots$  gibt, derart dass:

$\mathbf{a}(X)$  definiert ist für alle  $X \in \mathfrak{A}$ ,

$\mathbf{a}(X) \in \mathfrak{A}$  für alle  $X \in \mathfrak{A}$ ,

$\mathbf{a}(\alpha X + \beta Y) = \alpha \cdot \mathbf{a}(X) + \beta \cdot \mathbf{a}(Y)$  ( $\alpha, \beta =$  komplexe Zahlen).

Die durch diese Operatoren  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \dots$  aufgespannte Algebra heiße die *Superalgebra*  $\mathfrak{S}$  des unitären Raumes  $\mathfrak{U}$ . Hat  $\mathfrak{U}$  die Dimension  $n$ , so hat  $\mathfrak{A}$  die Dimension  $n^2$  und  $\mathfrak{S}$  die Dimension  $n^4$ .

Durch Einführung eines Skalarproduktes in  $\mathfrak{A}$  kann die Operatorenalgebra  $\mathfrak{A}$  metrisiert werden. Als Metrik in  $\mathfrak{A}$  wählen wir die sogenannte *Spurmetrik*, definiert durch:

$$(A, B) = \text{Sp} \{A^\dagger B\}, \quad (A, B \in \mathfrak{A}). \quad (\text{A.1})$$

Wie üblich ist  $(A, B)$  eine komplexe Zahl mit folgenden Eigenschaften:

$$(A, B)^* = (B, A), \quad (\text{A.2})$$

$$(A, A) \geq 0 \text{ mit } (A, A) = 0 \text{ genau dann, wenn } A = 0, \quad (\text{A.3})$$

$$(\alpha A + \beta B, C) = \alpha^* (A, C) + \beta^* (B, C), \quad (\text{A.4})$$

$$(C, \alpha A + \beta B) = \alpha (C, A) + \beta (C, B). \quad (\text{A.5})$$

Nun können wir in der üblichen Weise den (im Sinne der Spurmetrik) zu einem Superoperator  $\mathbf{a}$  adjungierten Operator  $\mathbf{a}^\dagger$  definieren:

$$(\mathbf{a}X, Y) = (X, \mathbf{a}^\dagger Y) \quad (\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger \in \mathfrak{S}; \quad X, Y \in \mathfrak{A}). \quad (\text{A.6})$$

Somit sind hermitesche ( $\mathbf{a}^\dagger = \mathbf{a}$ ), unitäre ( $\mathbf{a}\mathbf{a}^\dagger = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} = 1$ ), etc. Superoperatoren definiert.

Es ist bemerkenswert, dass die Transformation eines Operators  $A \in \mathfrak{A}$  mit einem (bezüglich der Metrik von  $\mathfrak{A}$ ) unitärem Operator  $U$

$$\bar{A} = U A U^\dagger \quad (U U^\dagger = U^\dagger U = 1) \quad (\text{A.7})$$

eine im Sinne der Spurmetrik unitäre Transformation darstellt, das heisst es existiert ein unitärer Superoperator  $\mathbf{t}$ , derart dass

$$\bar{A} = \mathbf{t}(A), \quad (\mathbf{t}\mathbf{t}^\dagger = \mathbf{t}^\dagger \mathbf{t} = 1). \quad (\text{A.8})$$

Dagegen sind natürlich nicht alle unitären Transformationen vom Typus der Gl. (A.8) in der Form (A.7) darstellbar; dafür wäre noch die Forderung notwendig, dass  $\mathbf{t}$  in  $\mathfrak{U}$  einen Automorphismus erzeugt,

$$\mathbf{t}(XY) = \mathbf{t}(X) \mathbf{t}(Y) . \quad (\text{A.9})$$

Da die Algebra  $\mathfrak{U}$  mit der Spurmetrik ein unitärer Raum ist, gelten alle Sätze aus der Theorie der unitären Räume. Gegenüber einem gewöhnlichen unitären Raum unterscheidet sich die Operatorenalgebra dadurch, dass zusätzlich noch definiert sind:

- die Operation des Adjungierens (aus  $A \in \mathfrak{U}$  folgt  $A^\dagger \in \mathfrak{U}$ )
- die Multiplikation der Elemente aus (aus  $A, B \in \mathfrak{U}$  folgt  $AB \in \mathfrak{U}$ ).

Aus der Möglichkeit einer multiplikativen Verknüpfung der Elemente aus der Operatorenalgebra  $\mathfrak{U}$  ergibt sich eine kleine schreibtechnische Komplikation: Die Superoperatoren aus dem Operatorenbereich  $\mathfrak{S}$  von  $\mathfrak{U}$  sind im allgemeinen nicht distributiv bezüglich der Multiplikation der Elemente von  $\mathfrak{U}$ , das heisst

$$\mathbf{a}(XY) \neq \mathbf{a}(X) \cdot Y \quad \text{im allgemeinen.}$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise sollen immer folgende Konventionen eingehalten werden:

$$\mathbf{a}XYZ \dots = \mathbf{a}(XYZ \dots) \quad (\mathbf{a} \in \mathfrak{S}, \quad X, Y, Z, \dots \in \mathfrak{U}), \quad (\text{A.10})$$

$$[\mathbf{a}X, \mathbf{b}Y] = \mathbf{a}(X) \mathbf{b}(Y) - \mathbf{b}(Y) \mathbf{a}(X) . \quad (\text{A.11})$$

#### *Derivationsoperatoren*

(vgl. <sup>43), 44))</sup>

Der Derivationsoperator  $\mathbf{k}$  (bezüglich einem  $K \in \mathfrak{U}$ ) ist ein Superoperator, definiert durch

$$\mathbf{k}(X) = [K, X] \quad (\text{für alle } X \in \mathfrak{U}), \quad (\text{A.12})$$

$\mathbf{k}$  hat Derivationseigenschaften: (A.13)

$$\mathbf{k}(XY) = \mathbf{k}(X)Y + X \mathbf{k}(Y),$$

$$\mathbf{k}(XYZ) = \mathbf{k}(X)YZ + X \mathbf{k}(Y)Z + XY \mathbf{k}(Z), \text{ etc.} \quad (\text{A.14})$$

In bekannter Weise können Funktionen des Superoperators  $\mathbf{k}$  definiert werden, zum Beispiel mit Hilfe von Projektionsoperatoren. In unseren Anwendungen ist der Operator  $K$  immer normal ( $KK^\dagger = K^\dagger K$ ) und damit spektral zerlegbar,

$$K = \sum \kappa_n K_n \quad (\text{per def. ist } \kappa_n \neq \kappa_m \text{ für } n \neq m,$$

$$\kappa_n = \text{Eigenwerte von } K, \quad (\text{A.15})$$

$$K_n K_m = \delta_{nm} K_n, \quad \sum K_n = 1 .$$

Für  $K_n X K_m \neq 0$  sei  $f(\kappa_n - \kappa_m)$  definiert und endlich. Dann gilt

$$f(\mathbf{k}) X = \sum_n \sum_m f(\kappa_n - \kappa_m) K_n X K_m \quad (X \in \mathfrak{U}). \quad (\text{A.16})$$

Die *Potenzen von  $k$*  repräsentieren die sukzessiven Kommutatoren mit  $K$ :

$$\text{mit} \quad k^n(X) = [K, X]_n \quad (X \in \mathfrak{A}), \quad (\text{A.17})$$

$$[K, X]_0 = X,$$

$$[K, X]_1 = [K, X] = KX - XK,$$

$$[K, X]_n = [K, [K, X]_{n-1}].$$

Die *Exponentialfunktion von  $k$*  ist für alle  $X \in \mathfrak{A}$  eindeutig definiert und gegeben durch

$$\begin{aligned} e^{\alpha k}(X) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha k)^n}{n!} (X) = X + \alpha [K, X] + \frac{\alpha^2}{2!} [K, [K, X]] + \dots \\ &= e^{\alpha K} X e^{-\alpha K}. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Dagegen ist der *inverse Operator zu  $k$*  nicht eindeutig definiert. Die allgemeine Lösung der Gleichung  $k(X) = Y$  ( $X, Y \in \mathfrak{A}$ ) kann mit den unten definierten Operatoren  $\langle \dots \rangle$  und  $1/k$  leicht angegeben werden.

#### *Der Superoperator der Diagonaleilbildung $\langle \dots \rangle$*

Mit der Spektralzerlegung (A.15) kann ein idempotenter Superoperator  $d_K$  wie folgt definiert werden

$$d_K(X) = \sum_n K_n X K_n \quad (\text{für alle } X \in \mathfrak{A}),$$

$$d_K^2 = d_K.$$

Für alle normalen  $K$  ist der Superoperator  $d_K$  bezüglich der Spurmetrik hermitesch. Der Operator  $d_K$  hat alle formalen Eigenschaften einer Mittelwertbildung (vgl. Gl. A.20 bis A.24), welche bequemerweise mit eckigen Klammern dargestellt wird. Wir definieren daher:

$$\langle X \rangle = \sum_n K_n X K_n \quad (\text{für alle } X \in \mathfrak{A}). \quad (\text{A.19})$$

Die Operation  $\langle \dots \rangle$  soll immer bezüglich dem Operator  $K$  verstanden werden. Der Operator  $\langle X \rangle$  ist immer eindeutig definiert, auch für entartetes  $K$ . Ist aber  $K$  nicht entartet, so ist  $\langle X \rangle$  genau der Diagonaleil des Operators  $X$  in der Matrixdarstellung der Eigenbasis von  $K$ . Allgemein gelten für die durch den Superoperator  $d_K$  darstellbare Operation  $\langle \dots \rangle$  folgende Relationen ( $X, Y$  beliebige Operatoren aus  $\mathfrak{A}$ )

$$\langle K \rangle = K, \quad (\text{A.20})$$

$$\langle 1 \rangle = 1 \quad (1 = \text{Einheitsoperator}), \quad (\text{A.21})$$

$$\langle \alpha X + \beta Y \rangle = \alpha \langle X \rangle + \beta \langle Y \rangle, \quad (\text{A.22})$$

$$\langle \langle X \rangle \rangle = \langle X \rangle, \quad (\text{A.23})$$

$$\langle X \langle Y \rangle \rangle = \langle \langle X \rangle Y \rangle = \langle X \rangle \langle Y \rangle, \quad (\text{A.24})$$

$$[K, \langle X \rangle] = 0, \quad (\text{A.25})$$

$$[\langle X \rangle, Y - \langle Y \rangle] = 0. \quad (\text{A.26})$$

Nur für den Fall, dass  $K$  nicht entartet ist, gelten zusätzlich noch folgende Relationen:

$$[\langle X \rangle, \langle Y \rangle] = 0 \quad (\text{falls } K \text{ nicht entartet}), \quad (\text{A.27})$$

$$\langle [X, \langle Y \rangle] \rangle = 0 \quad (\text{falls } K \text{ nicht entartet}). \quad (\text{A.28})$$

Für den speziellen Fall, dass  $K$  eine Summe von 1-Teilchen-Operatoren  $I_{j\gamma}$  ist,

$$K = \sum_{j, \gamma} \alpha_{j\gamma} I_{j\gamma} \quad (\text{mit } [I_{j\gamma}, I_{k\mu}] = 0 \text{ für } j \neq k), \quad (\text{A.29})$$

$\alpha_{j\gamma} = \text{komplexe Zahlen}$

gilt die für die praktische Rechnung angenehme Relation:

$$\langle I_{j\gamma} I_{k\mu} I_{l\varrho} \dots \rangle = \langle I_{j\gamma} \rangle \langle I_{k\mu} \rangle \langle I_{l\varrho} \rangle \dots \quad (\text{A.30})$$

### Der Superoperator $\mathbf{1/k}$

Mit der Spektralzerlegung (A.15) definieren wir einen Superoperator  $\mathbf{1/k}$  wie folgt:

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(X) = \sum_n \sum_m \frac{1}{\kappa_n - \kappa_m} K_n \{X - \langle X \rangle\} K_m = \sum_{n \neq m} \sum \frac{1}{\kappa_n - \kappa_m} K_n X K_m \quad (\text{A.31})$$

(für alle  $X \in \mathfrak{U}$ ).

Gemäss der Definition der Projektionsoperatoren  $K_n$  gilt immer  $\kappa_n \neq \kappa_m$  für  $n \neq m$ . Daher existiert  $\mathbf{1/k}$  für alle  $X$  und ist eindeutig definiert, auch für entartetes  $K$ .

Der Superoperator  $\mathbf{1/k}$  dient zur Auflösung von Kommutatorgleichungen. Notwendig und hinreichend dafür, dass die Operatorengleichung

$$Y = \mathbf{k}(X), \quad \text{das heisst} \quad Y = [K, X] \quad (\text{A.32})$$

eine Lösung hat, ist dass  $\langle Y \rangle = 0$  ist; die allgemeine Lösung lautet dann

$$X = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(Y) + \langle A \rangle, \quad (\text{A.33})$$

wobei  $A$  ein beliebiger Operator aus  $\mathfrak{U}$  ist.

Der Operator  $\mathbf{1/k}$  ist im Falle der Existenz einer Lösung der Kommutatorgleichung (A.32) derjenige partikuläre inverse Operator von  $\mathbf{k}$ , der keinen «Diagonalteil» ergibt, das heisst

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(Y) = 0 \quad \text{für alle } Y \in \mathfrak{U}. \quad (\text{A.34})$$

Man beachte also, dass im allgemeinen  $\mathbf{1/k} \neq \mathbf{k}^{-1}$  ist, da der Operator  $\mathbf{1/k}$  im Gegensatz zu  $\mathbf{k}^{-1}$  im ganzen Operatorenbereich  $\mathfrak{U}$  definiert ist. Die Schreibweise  $\mathbf{1/k}$  wurde gewählt, um die formale Analogie zu den Propagatoren der üblichen Störungstheorie (vgl. 2), 9)) in Evidenz zu setzen.

Aus der Definition folgen sofort folgende Eigenschaften des Superoperators  $\mathbf{1/k}$ : ( $X, Y$ , = beliebige Operatoren aus  $\mathfrak{U}$ )

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(\alpha X + \beta Y) = \alpha \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(X) + \beta \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(Y) \quad (\alpha, \beta = \text{komplexe Zahlen}), \quad (\text{A.35})$$

$$\left\langle \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k}}(X) \right\rangle = 0, \quad (\text{A.36})$$



$$\frac{1}{k} \langle X \rangle = 0, \quad (\text{A.37})$$

$$\frac{1}{k} (X \langle Y \rangle) = \frac{1}{k} (X) \langle Y \rangle, \quad \frac{1}{k} (\langle X \rangle Y) = \langle X \rangle \frac{1}{k} (Y), \quad (\text{A.38})$$

$$k \left( \frac{1}{k} (X) \right) = X - \langle X \rangle, \quad (\text{A.39})$$

$$\left\langle \frac{1}{k} (X) Y \right\rangle = - \left\langle X \frac{1}{k} (Y) \right\rangle, \quad (\text{A.40})$$

$$\left\langle \left[ X, \frac{1}{k} (Y) \right] \right\rangle = \left\langle X \frac{1}{k} (Y) \right\rangle + \left\langle Y \frac{1}{k} (X) \right\rangle = \left\langle \left[ Y, \frac{1}{k} (X) \right] \right\rangle. \quad (\text{A.41})$$

*Lie'sche Funktionen, Lie'sche Darstellung von  $\langle X \rangle$  und  $1/k(X)$*

Wir beschränken uns hier auf Superoperatoren  $s_K$ , die durch einen einzigen Operator  $K$  aus der Operatoralgebra  $\mathfrak{H}$  erzeugt werden. Die oben diskutierten Superoperatoren  $k$ ,  $k^m$ , exp.  $(\alpha k)$ ,  $1/k$  und  $\langle \dots \rangle$  sind Beispiele dafür. Von diesen Superoperatoren  $s_K$  gibt es nun solche, die sich durch eine besondere Einfachheit auszeichnen, die sog. Lie'schen Superoperatoren (oder Lie'schen Funktionen, vgl. <sup>45), 46)</sup>).  $s_K(X)$  soll eine Lie'sche Funktion von  $X$  heißen, wenn  $s_K(X)$  Element der durch  $K$  und  $X$  erzeugten Lie'schen Algebra ist. Man bilde also den Kommutator  $A = [K, X]$  und dann  $B = [K, A]$ ,  $C = [X, A]$ ,  $D = [B, C]$ , usw. bis der Bereich unter der Kommutatorbildung abgeschlossen ist. Ist  $s_K(X)$  als Linearkombination von Elementen dieses Bereiches darstellbar, dann heißt  $s_K(X)$  eine Lie'sche Funktion von  $X$  und  $s_K$  ein Lie'scher Superoperator. Evidenterweise ist jede Funktion der Derivationsoperator  $k$  ein Liescher Superoperator, dagegen ist etwa

$$k^+(X) = KX$$

keine Lie'sche Funktion. Die viel benützte Cayleysche Darstellung einer unitären Transformation

$$t_k(X) = \frac{1+iK}{1-iK} X \frac{1-iK}{1+iK}$$

ist ebenfalls keine Lie'sche Funktion.

Es ist wohl bekannt, dass praktisch alle Probleme der klassischen Quantenmechanik eine Lie'sche Darstellung zulassen. Die systematische Ausnützung dieser Tatsache kann in praktischen Rechnungen zu erheblichen Vereinfachungen führen, doch wird davon erstaunlicherweise recht wenig Gebrauch gemacht. Die sich kompensierenden «unlinked clusters» der Störungsrechnung geben ein typisches Beispiel für die Komplikationen, die bei einer Darstellung entstehen, welche den Lie'schen Charakter des Problems nicht explizite zum Ausdruck bringt.

In den Definitionen (A.19) und (A.31) von  $\langle X \rangle$  resp.  $1/k(X)$  ist der Lie'sche Charakter dieser Funktionen nicht in Evidenz gesetzt. Für die praktische Rechnung soll man aber diese Tatsache unbedingt ausnützen. Dies kann zum Beispiel mit Hilfe folgender Relation geschehen:

$$e^{-iKt} X e^{iKt} = \langle X \rangle + \sum_n C_n \cos(\omega_n t) + \sum_n S_n \sin(\omega_n t) \quad (\omega_n > 0).$$

Der konstante Term ist  $\langle X \rangle$ , während sich  $\mathbf{1}/k(X)$  berechnet gemäss

$$\frac{1}{k}(X) = i \sum_n \frac{1}{\omega_n} S_n.$$

(Der Beweis folgt sofort durch Einsetzen der Spektralzerlegung von  $K$ .) Die Berechnung von  $\langle X \rangle$  und  $\mathbf{1}/k(X)$  gemäss dieser Darstellung mit Hilfe der durch  $K$  und  $X$  erzeugten Lie'schen Algebra ist im allgemeinen wesentlich einfacher als mit den Definitionsgleichungen und der Spektralzerlegung von  $K$ .

### Literaturverzeichnis

- 1) P. M. MORSE, H. FESHBACH, «Methods of Theoretical Physics» (McGraw Hill, (1953)), Chap. 9.1.
- 2) K. BRÜCKNER, Phys. Rev. *100*, 36 (1955).
- 3) L. VAN HOOVE, Physics *21*, 517 (1955); *22*, 343 (1956); *23*, 441 (1957).
- 4) N. M. HUGENHOLTZ, Physics *23*, 481 (1957).
- 5) J. GOLDSTONE, Proc. phys. Soc. Lond. *A 239*, 267 (1957).
- 6) J. HUBBARD, Proc. roy. Soc. Lond. *A 240*, 539 (1957).
- 7) C. BLOCH, Nucl. Phys. *7*, 451 (1958).
- 8) F. COESTER, Nucl. Phys. *7*, 421 (1958).
- 9) «The Many Body Problem», ed. by C. DE WITT and P. NOZIERES (1958, Summer School of Les Houches) (1959).
- 10) A. E. GLASSGOLD, W. HECKROTTE, K. M. WATSON, Phys. Rev. *115*, 1342 (1959).
- 11) R. BROUT, Phys. Rev. *115*, 824 (1959).
- 12) R. KARPLUS, K. M. WATSON, Phys. Rev. *107*, 1205 (1957).
- 13) K. M. WATSON, Phys. Rev. *89*, 575 (1953).
- 14) K. A. BRÜCKNER, C. A. LEVINSON, Phys. Rev. *97*, 1344 (1955).
- 15) W. B. RIESENFELD, K. M. WATSON, Phys. Rev. *104*, 492 (1956).
- 16) K. M. WATSON, Phys. Rev. *105*, 1388 (1957).
- 17) W. TOBOCMAN, Phys. Rev. *107*, 203 (1957).
- 18) H. KÜMMEL, Nuovo Cim. (X) *6*, 23 (1957).
- 19) W. MACKE, Ann. Phys. (6) *20*, 80 (1957).
- 20) D. J. THOULESS, Phys. Rev. *112*, 906 (1958).
- 21) W. BRENIG, Nucl. Phys. *4*, 363 (1957).
- 22) F. IWAMOTO, M. YAMADA, Progr. Theor. Phys. *17*, 543 (1957).
- 23) C. D. HARTOGH, H. A. TOLHEK, Physica *24*, 721, 875, 896 (1958).
- 24) F. BOPP, Z. Phys. *156*, 348 (1959).
- 25) E. KRÖNER, Z. Naturf. *15a*, 260 (1960).
- 26) J. FUJITA, Nucl. Phys. *14*, 648 (1960).
- 27) R. PRANGE, A. KLEIN, Phys. Rev. *112*, 1008 (1958).
- 28) P. C. MARTIN, J. SCHWINGER, Phys. Rev. *115*, 1342 (1959).
- 29) H. YOSHIKUMI, «Advances in Chemical Physics», Vol. II (1959), p. 323.
- 30) P. O. LÖWDIN, «Advances in Chemical Physics», Vol. II (1959), p. 207.
- 31) H. PREUSS, «Die Methoden der Molekülphysik und ihre Anwendungsbereiche» (Berlin 1959).
- 32) G. G. HALL, Reports Progr. Phys. *22*, 1 (1959).
- 33) H. PREUSS, Naturwiss. *47*, 241 (1960).
- 34) A. E. TAYLOR, «Introduction to Functional Analysis» (Wiley 1958).
- 35) M. A. NEUMARK, «Normierte Algebren» (Berlin 1959).
- 36) S. TANI, Progr. Theor. Phys. *17*, 190 (1959).

- <sup>37)</sup> H. PRIMAS, Hs. H. GÜNTARD, *Helv. Phys. Acta* **31**, 413 (1958).
- <sup>38)</sup> W. HEITLER, «The Quantum Theory of Radiation» (Oxford 1954), 3e éd., p. 169.
- <sup>39)</sup> U. FANO, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 74 (1957).
- <sup>40)</sup> J. A. CRAWFORD, *Nuovo Cim. (X)* **10**, 698 (1958).
- <sup>41)</sup> A. MECKLER, *Nuovo Cim. Suppl. al (X)* **12**, 1 (1959).
- <sup>42)</sup> J. SCHWINGER, *Proc. Nat. Ac. Sci.* **46**, 257, 570 (1960).
- <sup>43)</sup> M. ROSENBLUM, *Duke Math. J.* **23**, 263 (1956).
- <sup>44)</sup> G. LUMER, M. ROSENBLUM, *Proc. Am. Math. Soc.* **10**, 32 (1959).
- <sup>45)</sup> K. O. FRIEDRICHS, *Comm. Pure Appl. Math.* **6**, 1 (1953).
- <sup>46)</sup> D. FINKELSTEIN, *Comm. Pure Appl. Math.* **8**, 245 (1955).

## Erfahrungen mit dem symmetrischen Kaskadengenerator für 4 MV am Physikalischen Institut der Universität Basel

von **R. Galli, E. Baumgartner und P. Huber**

Physikalische Anstalt der Universität Basel

(18. XII. 1960)

Die symmetrische Kaskadenanordnung macht es möglich, die mit den üblichen Kaskadengeneratoren bisher erreichten Spannungen wesentlich zu überschreiten. Im Vergleich zu Van de Graaff-Generatoren sind bei etwa gleicher Spannungskonstanz wesentlich höhere Ströme zu erwarten<sup>1)</sup>.

Im vorliegenden Bericht werden experimentelle Erfahrungen mit einer 20stufigen symmetrischen 4 MV Kaskadenbeschleunigungsanlage, insbesondere mit dem Beschleunigungsrohr wiedergegeben. Die Beschreibung des Gleichrichterteils\*) ist Gegenstand einer weiteren Mitteilung<sup>2)</sup>.

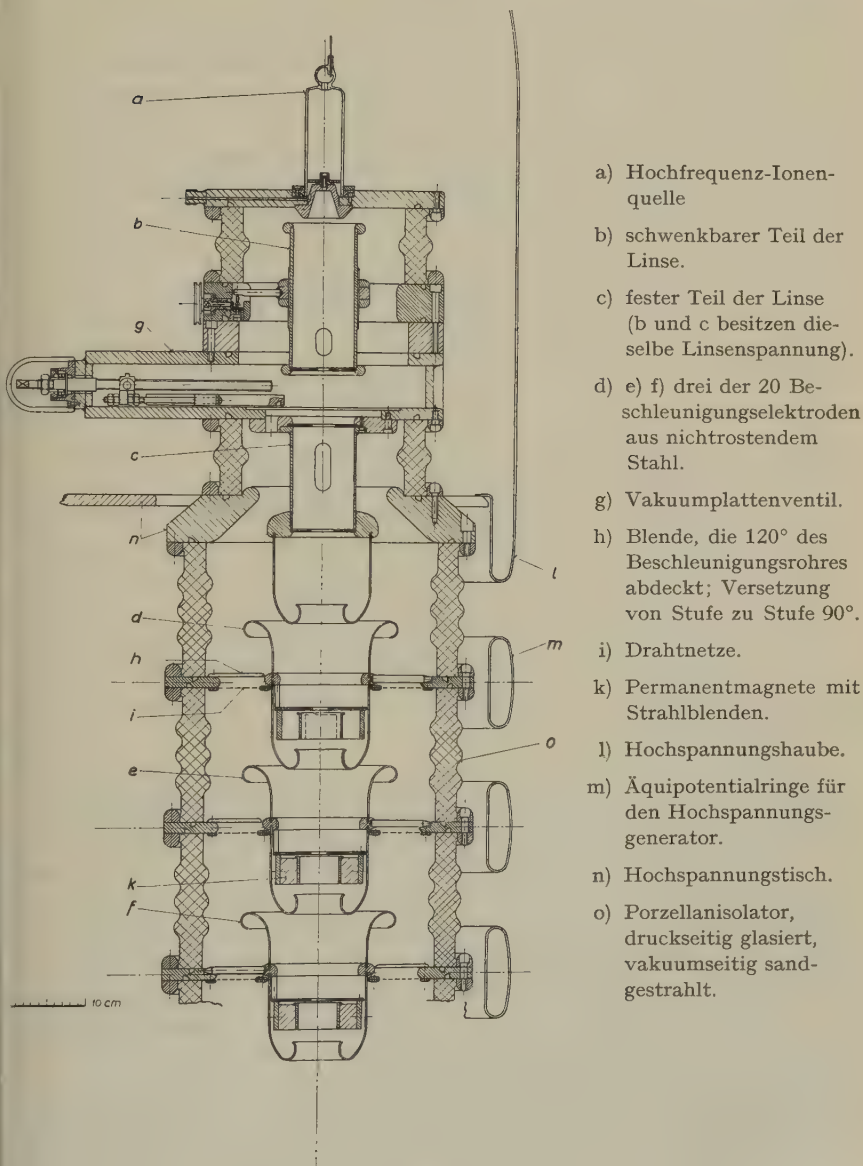
Das Beschleunigungsrohr enthält entsprechend der Kaskade 20 identische Stufen von je 19 cm Länge. Figur 1 zeigt die drei obersten Beschleunigungsstufen, die Fokussierungslinse und die Ionenquelle. Einzelne Rohrstufen wurden in einem Versuchsdrucktank unter möglichst gleichen elektrischen Bedingungen wie in der Kaskade geprüft. Bei Porzellanisolatoren, die vakuumseitig glasiert waren, trat bei 200 kV Spannung längs der Zwischenringe ein Glimmlichtsaum auf. Die erreichten Durchbruchspannungen lagen dann bei 220 kV. Bei Porzellanisolatoren, die vakuumseitig sandgestrahlt waren, lag der beobachtete Glimmlichteinsatz nach einstündiger Formierung bei 260 kV. An die Stufe konnten dann Spannungen bis 290 kV angelegt werden (bei dieser Spannung erfolgten regelmässige Überschläge über die vorhandene Hochspannungsdurchführung). Nach 1½stündiger Formierung trat kein Glimmlicht mehr auf bis zur jeweiligen Überschlagspannung der Durchführung. Die Feststellung, dass vakuumseitiges Sandstrahlen der Isolatoren eine Verbesserung der elektrischen Festigkeit ergibt, ist in Übereinstimmung mit den Erfahrungen anderer Autoren<sup>3)</sup>.

Auf Erdpotential des 380 cm langen Rohres ist eine Öl-Diffusionspumpe mit Wasser- und Frigen-Baffle montiert. Die Sauggeschwindigkeit

---

\* Geliefert von Fa. Emil Haefely & Cie., Basel.

keit der Pumpe beträgt 1500 l/s bei  $10^{-4}$  Torr. Mit dem normalen Gas-einlass einer Hochfrequenzionenquelle<sup>4)</sup> erreicht man einen Betriebsdruck von  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr am untern, bzw.  $10^{-5}$  Torr am oberen Rohrende.



- a) Hochfrequenz-Ionenquelle
- b) schwenkbarer Teil der Linse.
- c) fester Teil der Linse (b und c besitzen dieselbe Linsenspannung).
- d) e) f) drei der 20 Beschleunigungselektroden aus nichtrostendem Stahl.
- g) Vakuumpplattenventil.
- h) Blende, die  $120^\circ$  des Beschleunigungsrohres abdeckt; Versetzung von Stufe zu Stufe  $90^\circ$ .
- i) Drahtnetze.
- k) Permanentmagnete mit Strahlblenden.
- l) Hochspannungshaube.
- m) Äquipotentialringe für den Hochspannungsgenerator.
- n) Hochspannungstisch.
- o) Porzellanisolator, druckseitig glasiert, vakuumseitig sandgestrahlt.

Fig. 1

Querschnitt durch den oberen Teil des Beschleunigungsrohres



Typisch für das Beschleunigungsrohr ist, dass sich längs der Achse Beschleunigungsstrecken (zwischen den Elektroden) und feldfreie Strecken (innerhalb der Elektroden) abwechselungsweise folgen. In den feldfreien Räumen ergibt sich dadurch die Möglichkeit, Strahlblenden mit Permanentmagneten einzubauen<sup>5)</sup>. Die Permanentmagnete sollen die Anzahl der Sekundärelektronen, die nach oben beschleunigt werden, vermindern. In diesem Rohr wurden jeweils die Polarität und die Magnetfeldstärke (rund 50 Gauss über 5 cm Länge) so abgeglichen, dass der Ionenstrom jedesmal nach 4 aufeinanderfolgenden Stufen sich wieder in der Rohrachse befindet. Der Blendenöffnungsdurchmesser beträgt 2 cm. Die Absaugspannung der Ionenquelle ist zwischen 0,5 kV und 4 kV regulierbar. Die Abmessungen der Fokussierungslinse wurden so berechnet, dass die Ionen durch Variation der Linsenspannung zwischen 10 kV und 60 kV bei Spannungen des Generators zwischen 0,5 MV und 4 MV fokussiert werden können. Die Berechnungen wurden nach der Matrizenmethode<sup>6)</sup> gemacht; diese erwies sich für die Lösung des Problems als genügend genau.

Figur 2 zeigt das ausgemessene Strahlprofil. Dieses ist für den ganzen Hochspannungsbereich charakteristisch. 70% des Stromes gehen durch eine Fläche von 12 mm<sup>2</sup>. Die Divergenz des Strahles ist klein. Bei bester Fokussierung in 1 m Distanz vom Rohrende vergrössert sich der Strahldurchmesser um 0,4 mm pro Meter Distanz. Die Divergenz ist erwartungsgemäss praktisch unabhängig von der Hochspannung. Der obere Teil der Fokussierungslinse ist über eine Dreipunktlagerung um die Rohrachse schwenkbar. Damit lässt sich eine Betriebsstellung finden, bei der sich die Strahlposition auf dem Target sehr wenig mit der Hochspannung ändert.

Die Wisconsin- und MIT-Gruppen, die sich mit elektrostatischen Beschleunigern befassen, entdeckten<sup>7)</sup> bei Beschleunigungsrohren, deren Öffnung grösser als 10 cm war, einen mit der Hochspannung sehr stark anwachsenden Belastungsstrom. Dieser machte solche Rohre für Spannungen oberhalb 2 MV unbrauchbar. Der Belastungsstrom ist auch bei nichtgezündeter Ionenquelle vorhanden und von Röntgenstrahlung begleitet. Schlechtes Vakuum im Rohr vermindert diese sogenannte Elektronenbelastung. Trotz des sehr grossen Durchmessers des vorliegenden neuen Rohres (der Innendurchmesser der Porzellan-Isolatoren beträgt 30 cm) tritt bis zur untersuchten Hochspannung von 3 MV ohne Ionenstrahl kein nachweisbarer Belastungsstrom und keine Röntgenstrahlung im Beschleunigungsrohr auf. Dies kann der Wirksamkeit der eingebauten Permanentmagnete zugeschrieben werden. Mit einem Ionenstrahl tritt auch in diesem Rohr Röntgenstrahlung auf, und zwar proportional der Ionenstromstärke. Damit treten bei genügend grossen Ionenströmen die



von den elektrostatischen Generatoren her wohlbekannten Betriebslimiten auf<sup>8)</sup>). Die Röntgenstrahlung ionisiert das Druckgas. Neben dem zusätzlichen Belastungsstrom durch Druckgasionen können diese die Spannungsverteilung an Isolatoren so stark beeinflussen, dass Überschlüge auftreten. Das Verhalten unserer Anlage wird schlecht mit Röntgenstrahlleistungen oberhalb 5–10 r/h, gemessen in 1 m Abstand vom Beschleunigungsrohr. Die Röntgenstrahlleistung ist ausserhalb des Drucktanks durch ein Schauglas gemessen worden. Die Angaben in dieser Arbeit wurden auf die Absorption des Tanks und des Schauglases korrigiert. Die angegebenen Röntgenstrahlleistungen in r/h sind diejenigen, die in 1 m Abstand vom Beschleunigungsrohr im Druckgas gemessen würden.

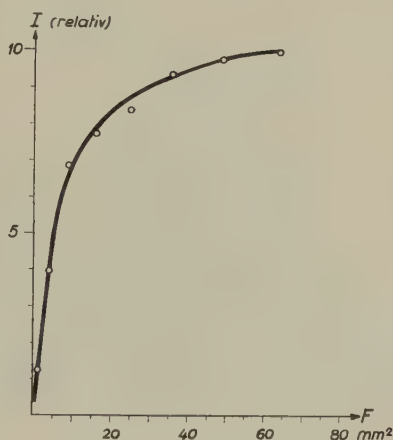


Fig. 2

Strahlprofil bei Fokussierung auf ein Target in 1,5 m Entfernung vom unteren Beschleunigungsrohrende. Aufgetragen ist der durch eine quadratische Fläche  $F$  hindurchtretende Strom  $I$ .

In Übereinstimmung mit einer Abschätzung aus der geometrischen Gestalt der Maschine ergab die Messung 100  $\mu\text{A}$  Ionisationsstrom vom Druckgas (10 ata  $\text{N}_2$  + 1 ata  $\text{CO}_2$ ) für eine Röntgenstrahlleistung von 1 r/h in 1 m Abstand vom Beschleunigungsrohr. Da die möglichen Ionenströme dieser Röntgenstrahlung wegen limitiert sind, wurde deren Herkunft näher untersucht. Experimentell erweist sich die Röntgenstrahlintensität als proportional dem Ionenstrom und dem Gasdruck im Beschleunigungsrohr. Eine Lochkameraaufnahme auf Röntgenfilm (Fig. 3) zeigt als Ursprung der Röntgenstrahlung die Unterseiten der Beschleunigungselektroden und die Strahlblenden.

Die Elektronen entstehen durch die Ionisation des Restgases vom Strahl. Dies wurde auf Grund des folgenden Experimentes geschlossen: Bei konstantem Betrieb der Ionenquelle wurde durch das Vakuumsystem Gas in das Beschleunigungsrohr eingelassen. Gemessen wurde die Zunahme der Röntgenstrahlleistung in 1 m Abstand vom Rohr als Funktion der Druckzunahme. In Figur 4 sind die Resultate für Lufteinlass

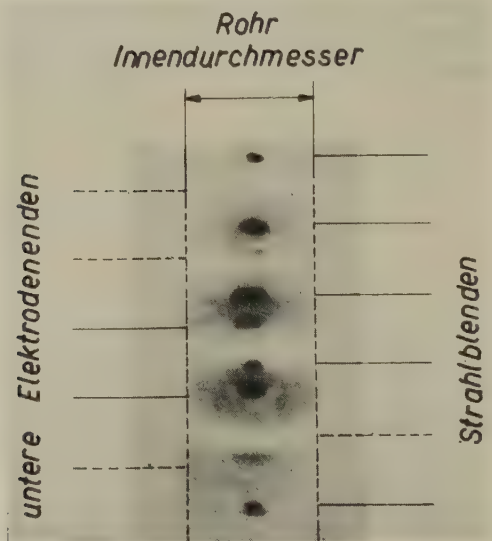


Fig. 3

Lochkameraaufnahme der Röntgenstrahlung von 6 Beschleunigungsstufen. Man erkennt durch die Streustrahlung den Porzellandurchmesser. Die Intensitätsunterschiede zwischen den Blenden und den Elektrodenunterseiten sind durch verschiedene Absorption des Rohres in den verschiedenen Richtungen verfälscht. Die Aufnahme wurde in 1 m Abstand vom Rohr gemacht.

bzw. Wasserstoffeinlass aufgetragen. Für beide Gase steigt die Röntgenstrahlung proportional mit der Druckzunahme. Bei gleichem Druck unterscheiden sich die gemessenen Röntgenstrahlleistungen des mit Luft- bzw. Wasserstoff gefüllten Rohres um einen Faktor 5. Dies ist in Übereinstimmung damit, dass die Anzahl erzeugter Ionen pro cm in diesen beiden Gasen sich um den Faktor 5 unterscheiden. Dadurch ist gezeigt, dass die Elektronen nicht durch das Auftreffen von gestreuten Protonen an Elektrodenanteilen, sondern durch Ionisation im Restgas des Beschleunigungsrohres entstehen.

Aus der gemessenen mittleren Energie der Röntgenstrahlung kann geschlossen werden, dass die Elektronen im Mittel 2 bis 3 Beschleunigungsstufen durchlaufen. Eine theoretische Abschätzung des vorgeschlagenen Mechanismus ergibt die richtige Röntgenstrahlleistung. Je Meter Rohrlänge erhält man für den Leistungsbeitrag in 1 m Abstand vom Rohr die halbempirische Formel:

$$dD/dl = 4 \cdot 10^{-8} V^3 dE/dx \cdot p \cdot I$$

mit  $D$  in mr/h,  $V$  = Maschinenhochspannung in kV,  $dE/dx$  = Energieverlust der Strahlionen in keV/cm atm.,  $p$  = Druck im Beschleunigungsrohr in Torr,  $I$  = Ionenstrom in  $\mu\text{A}$ ,  $l$  = Rohrlänge in m.

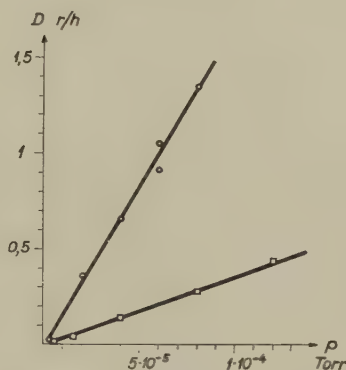


Fig. 4

Röntgenstrahlleistung  $D$  in 1 m Abstand vom Beschleunigungsrohr als Funktion des Gasdruckes im Rohr. Betrieb bei 2 MV und 40  $\mu\text{A}$  Protonenstrom.

○ mit Lufteinlass in das Beschleunigungsrohr

□ mit Wasserstoff im Beschleunigungsrohr

Die Erfahrungen mit diesem Rohr und der Kaskadenschaltung zeigen eine grosse Schwierigkeit. Wird erstmalig an ein neu aufgebautes Rohr Hochspannung angelegt, so treten ab 1,5 MV Gasausbrüche auf. Ab 2 MV sind solche Gasausbrüche oft von Rohrdurchschlägen begleitet. Nach jedem Durchschlag kann die Spannung schrittweise weiter erhöht werden. Diese Formierung erreichte mit ca. 100 Durchschlägen bei Spannungen um 2,5 bis 3 MV ein Maximum. Darauf war mit jedem Durchschlag eine Abnahme der erreichbaren Hochspannung zu beobachten. Bei einem solchen Durchschlag entladen sich die Kondensatorsäulen der Kaskade teilweise in das Beschleunigungsrohr und rufen dadurch schwere Beschädigungen auf den Elektrodenoberflächen hervor. Diese Beschädigungen bewirken eine permanente Röntgenstrahlung im Rohr, auch wenn keine

Ionen beschleunigt werden, wobei eine Druckerhöhung im Rohr diese Röntgenstrahlung stark vermindert. Die auftretenden Entladungsströme im Rohr betrugen bei den ersten Versuchen einige hundert Ampere, wobei in den Schubsäulen pro Stufe 14 Ohm Dämpfungswiderstände montiert waren. Ersatz dieser durch 800 Ohm Widerstände und Koppelung des Beschleunigungsrohres mit der Kaskade über eine Spule von  $100 \mu\text{Hy}$  ergaben eine wesentliche Verbesserung der auftretenden Schäden. Es kann jetzt mit einem sicheren Rohrbetrieb bis wenigstens 2,8 MV gerechnet werden. Welche Grenzen sich mit diesen Verbesserungen erreichen lassen, ist noch nicht endgültig bestimmt. Der sehr wünschbaren weiteren Entkopplung des Beschleunigungsrohres von den Kondensatorsäulen stehen technische Schwierigkeiten entgegen, die Gegenstand weiterer Untersuchungen sind.

### Literaturverzeichnis

- <sup>1)</sup> W. HEILPERN, *Helv. Phys. Acta* **28**, 485 (1955); E. BALDINGER, *Handbuch der Physik* **44**, 1 (1959).
- <sup>2)</sup> J. SEITZ, G. REINHOLD, R. MINKNER, *Helv. Phys. Acta* **33**, 977 (1960).
- <sup>3)</sup> H. BRUCK und F. PREVOT (Saclay), *Rapport C. E. A.*, Nr. 189.
- <sup>4)</sup> C. D. MOAK, H. REESE, W. M. GOOD, *Nucl. 9/3*, 18 (1951); R. BUDDE, P. HUBER, *Helv. Phys. Acta* **25**, 459 (1952).
- <sup>5)</sup> A. STEBLER, P. HUBER, *Helv. Phys. Acta* **27**, 59 (1948).
- <sup>6)</sup> U. TIMM, *Z. Naturf.* **10a**, 593 (1955).
- <sup>7)</sup> R. G. HERB, *Handbuch d. Physik* **44**, 64 (1955).
- <sup>8)</sup> C. M. TURNER, Brookhaven Nat. Lab., N. Y., Internal Report 1955.

# Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von $\text{SnSe}_2$

von **G. Busch, C. Fröhlich** und **F. Hulliger**  
Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich

und **E. Steigmeier**  
AG. Brown, Boveri & Cie., Baden

(17. II. 1961)

*Abstract.* We have prepared single crystals of the semiconducting compound  $\text{SnSe}_2$  by sublimation and by the Bridgman technique. X-ray analysis showed the structure of the undeformed compound to be of the  $\text{CdI}_2$  type with  $a = 3,811 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,137 \text{ \AA}$ . Resistivity and Hall effect measurements lead to an energy gap of 1 eV. Investigations of the Seebeck effect and thermal conductivity were carried out in the range  $240^\circ$  to  $370^\circ \text{ K}$ . Energy flux by radiation through the crystal was found to enhance the thermal conductivity appreciably.

## 1. Einleitung

Untersuchungen über den Leitungscharakter von Verbindungen mit  $\text{CdJ}_2$ -Struktur einerseits und die Suche nach thermoelektrisch interessanten Substanzen andererseits führten uns vom Musivgold  $\text{SnS}_2$ , einem graphitartigen Isolator, zum entsprechenden Selenid  $\text{SnSe}_2$ . Die Literaturangaben über das Zustandsdiagramm des Systems Sn-Se widersprechen sich teilweise für den in Frage kommenden Bereich<sup>1)</sup>. Wohl wird die Existenz der Verbindungen  $\text{SnSe}_2$  (neben  $\text{SnSe}$  und  $\text{Sn}_2\text{Se}_3$ ) gemeldet; ihre Struktur konnte jedoch nicht bestimmt werden<sup>2)</sup>.

## 2. Herstellung von $\text{SnSe}_2$

$\text{SnSe}_2$  wurde in gechlorten, evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasröhrchen aus den spektroskopisch reinen Elementen im Ofen zusammengeschmolzen. Die schiefergraue, graphitartige Verbindung erstarrt sehr grobkristallin mit grossen glänzenden Kristallflächen. Aus der Abkühlungskurve ergab sich ein Erstarrungspunkt von  $629 \pm 5^\circ \text{ C}$ . Anzeichen für eine Phasenumwandlung konnten nicht festgestellt werden.



Einige Proben wurden unter kontrolliertem Selendampfdruck zonen-geschmolzen. Im Vakuum verliert nämlich die Verbindung oberhalb 300°C Selen. Die hohe Temperatur (ca. 540°C), auf der das ganze System gehalten werden musste, begünstigt natürlich die Rückdiffusion von Verunreinigungen, so dass kein grosser Reinigungseffekt erwartet werden konnte. Wir hofften jedoch, auf diese Weise gleichzeitig zu grösseren Einkristallen zu gelangen. Brauchbare Einkristallstücke von 20–30 mm Länge und 10 mm Durchmesser erhielten wir allerdings erst mit der Bridgman-Methode, bei einer Absenkgeschwindigkeit von 2 mm/Std. und einem Temperaturgradienten von 180°/cm. Durch Einschmelzen eines nach oben geöffneten Trichters in das abzusenkende Quarzrohr konnte eine Selektionierung der Primärkristallite und eine bessere Ableitung der Erstarrungswärme erzielt werden. Zwar entstehen die Kristalle nach dieser Methode nicht völlig spannungsfrei, was gerade beim  $\text{SnSe}_2$  von Bedeutung sein kann.

Um Auskunft über die Grössenordnung der Gitterwärmeleitfähigkeit zu erhalten, wurde an polykristallinen Proben die Mikrohärte bestimmt. Im Mittel ergab sich ein Wert von 30 kg/mm<sup>2</sup>, im Vergleich zu 240 kg/mm<sup>2</sup> für InSb und 900 kg/mm<sup>2</sup> für Ge.

### 3. Struktur von $\text{SnSe}_2$

Pulveraufnahmen von  $\text{SnSe}_2$  waren völlig analog jenen von  $\text{SnS}_2$ , welchem die  $\text{CdJ}_2$ -Struktur zugeschrieben wird. Wie beim  $\text{SnS}_2$  traten aber auch beim  $\text{SnSe}_2$  zusätzliche Interferenzlinien auf, und zwar nicht bei jeder Probe dieselben. Es scheint, dass mechanische Spannungen beim Erstarren und Abkühlen sowie auch die mechanische Beanspruchung beim Pulverisieren\*) die Entstehung einer weiteren Modifikation begünstigen, wie es beim Graphit der Fall ist<sup>3)</sup>.  $\text{SnSe}_2$ , welches nach dem Pulverisieren 10 Tage auf 530°C gehalten wurde, zeigte immer noch Anzeichen einer gestörten Struktur. Hochtemperaturaufnahmen liessen zwischen 200°C und 500°C keine Phasenumwandlung erkennen.

Um möglichst spannungsfreie Kristalle zu erhalten, wurden bei 300°C und 400°C Kristalle aus der Gasphase gezüchtet. Die sechseckigen, dünnen Kristallplättchen waren 1–4 mm gross. Drehkristallaufnahmen in beiden Achsenrichtungen an zwei gut ausgebildeten Kriställchen zeigten nur die der  $\text{CdJ}_2$ -Struktur entsprechenden Interferenzen. Einige der bei 300°C entstandenen Kriställchen wurden mit einer Rasierklinge zerschnitten und davon mit Siliziumpulver als Eichsubstanz 4 verschiedene Debye-Scherrer-Aufnahmen hergestellt. Auf diesen Röntgen-Diagrammen waren

---

\*) Diese Erklärung verdanken wir Herrn Prof. Dr. F. Laves, dem wir auch für die Guinier- und Präzessionsaufnahmen sowie für sein Interesse an diesem Problem herzlich danken möchten.



keine Fremddlinien sichtbar. Die daraus ermittelten Gitterkonstanten sind

$$\begin{aligned} a &= 3,811 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c &= 6,137 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{aligned} \quad c/a = 1,610.$$

Die trigonale Einheitszelle (C 6-Typ) ist charakterisiert durch

$$\text{Sn in } (000), \quad \text{Se in } \pm \left( \frac{1}{3} \frac{2}{3} z \right).$$

Unter der Annahme  $z = 1/4$  erhält man für den Abstand Sn-Se 2,68 Å, was gut übereinstimmt mit dem auf Grund der Paulingschen Radien für nichtmetallisches  $\text{SnSe}_2$  erwarteten Wert von 2,67 Å.

Das Gitter von  $\text{SnSe}_2$  besteht aus einer nur schwach deformierten hexagonalen «Kugelpackung» von Anionen, deren Oktaederlücken zur Hälfte durch Kationen besetzt sind, und zwar so, dass senkrecht zur  $c$ -Achse Schichten



entstehen. Die Bindungen innerhalb einer Schicht sind vorwiegend kovalent. Zwischen den Schichten wirken hauptsächlich Van-der-Waals-Kräfte, was sich in einer perfekten Spaltbarkeit senkrecht zur  $c$ -Achse äussert.

Das kubische Analogon zum  $\text{CdJ}_2$ -Typ bildet der  $\text{CdCl}_2$ -Typ. Im  $\text{CdCl}_2$ -Gitter besetzen die Kationen jede zweite Schicht der Oktaderlücken einer kubischen Anionenpackung. Ausgehend von der  $\text{CdJ}_2$ -Struktur  $[a, c, (c/a)_{\text{ideal}} = 2\sqrt{2/3}]$  lauten die Gitterkonstanten für die entsprechende nicht deformierte  $\text{CdCl}_2$ -Struktur in der hexagonalen Beschreibung

$$a' = 2a, \quad c' = 3c, \quad \frac{c'}{a'} = \frac{3}{2} \frac{c}{a} = 2,45.$$

Durch Kombination von hexagonalen und kubischen Schichten gelangt man zu verschiedenen neuen Strukturen. Solche polytype Strukturen sind möglich, wenn eine Verbindung in einem kubischen und einem hexagonalen Grundgitter\*) kristallisieren kann; Beispiele dafür sind  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdBr}_2$ . Wir vermuten, dass  $\text{SnSe}_2$ , wie auch  $\text{SnS}_2$ , zu diesen Typen gehören. Eine Wechselstruktur mit 2  $\text{CdJ}_2$ -Lagen und 1  $\text{CdCl}_2$ -Lage entspräche dem bei sublimierten Kriställchen gefundenen  $c_0 \approx 29,8 \text{ \AA}$ .

\*) Ein Grundgitter ist aufgebaut durch Anionen in den Lagen einer kubischen oder hexagonalen dichtesten Kugelpackung.

Die kongruent schmelzende Verbindung SnSSe kristallisiert ebenfalls im  $\text{CdJ}_2$ -Gitter mit

$$\begin{aligned} a &= 3,716 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 6,050 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned} \quad c/a = 1,63.$$

Vorläufige Widerstandsmessungen an einer polykristallinen Probe ergaben  $\Delta E \approx 1,2 \text{ eV}$  bei einem Zimmertemperaturwiderstand von  $\sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ . Die thermoelektrisch aussichtsreichere Verbindung SnSeTe konnte weder durch Schmelzen noch durch Sintern hergestellt werden.

An einigen nach der Bridgman-Methode gezüchteten Einkristallen von  $\text{SnSe}_2$  wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen angestellt\*). Mit Trafol liessen sich dünne Einkristallschichten abziehen, welche für Elektronenstrahlen von 60 bis 100 kV durchstrahlbar waren. Elektronenmikroskop-Aufnahmen von solchen Schichten (Fig. 1) zeigen ein über die

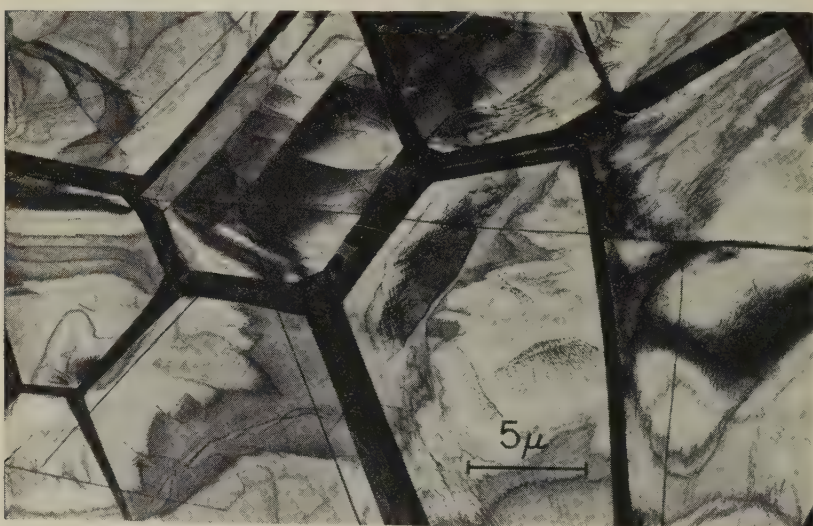


Fig. 1

Elektronenmikroskopaufnahme von  $\text{SnSe}_2$

ganze Fläche verteiltes Netz von dicken Balken mit einer Breite von  $0,5$  bis  $2 \mu$ . Dazwischen verlaufen feine Linien meist parallel zu den Balken oder als deren Fortsetzung. In den einzelnen Feldern sind

\*) Diese Untersuchungen wurden durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Dr. W. HUGI, AG. Brown, Boveri & Cie., Baden, ermöglicht, wofür wir ihm herzlich danken.

verschiedene Anordnungen von Versetzungen sichtbar. Die Balken erscheinen nur auf durchstrahlten Schichten, nicht aber auf den Spaltflächen, wie durch beschattete Replika festgestellt wurde. Bei Dunkelfeldbeleuchtung bleiben sie erhalten. Der Kontrast wird also nicht durch Absorption, sondern durch Streuung der Elektronen hervorgerufen, d. h. es handelt sich um Subkorn Grenzen. Die durch die Balken umrahmten Gebiete sind gegeneinander leicht verdrehte Körner, bei denen die  $c$ -Achse ungefähr parallel bleibt. Durch Feinbereichsbeugung wurde eine solche Subkorn Grenze und ihre Umgebung näher untersucht. Beiderseits der Balken erhielten wir eindeutig hexagonale Diagramme mit  $a = 3,81 \text{ \AA}$ , deren  $a$ -Achsen um ca.  $2^\circ$  gegeneinander verdreht waren. Im Innern des Balkens hingegen ist das hexagonale Gitter gestört.

#### 4. Leitfähigkeit und Hall-Effekt

Für die Messung der Leitfähigkeit und des Hall-Effektes wurden Plättchen von  $1 \times 2 \times 12 \text{ mm}^3$  geschliffen oder von Einkristallen abgespalten. Diese wurden mit einer Wechselstromapparatur nach der von JAGGI und SOMMERHALDER<sup>4)</sup> beschriebenen Stromwandlermethode ausgemessen. Das Magnetfeld war dabei immer parallel zur  $c$ -Achse, der Strom senkrecht zur  $c$ -Achse gerichtet. Leider ist es nicht gelungen, Plättchen von genügender Grösse mit anderer Kristallorientierung herauszuschneiden, da die Spaltbarkeit senkrecht zur  $c$ -Achse ausserordentlich gross ist. Sonden und Stromzuführungen bestanden aus Wolframdrähten von 0,12 mm Durchmesser. Die Tieftemperaturmessungen wurden in einem Gaskryostaten ausgeführt, die Hochtemperaturmessungen (mit Ausnahme von Probe 1, die im Vakuum gemessen wurde) in einem mit reinem Argon (99,99%) gefüllten Vakuumofen.

In Figur 2 und 3 sind die elektrische Leitfähigkeit und der Hall-Effekt von zwei polykristallinen und drei einkristallinen Proben dargestellt. Die einkristallinen Proben waren immer  $p$ -Typen. Der Einfluss des Zonenschmelzens ist aus dem Unterschied der Proben 1 und 2z deutlich ersichtlich. Bei den reineren Proben konnten oberhalb  $500^\circ \text{K}$  Temperatureinflüsse auf die Leitfähigkeit und den Hall-Effekt beobachtet werden (9zA, 2), wobei die Leitfähigkeit ab- und der Hall-Effekt zunahm, so dass die Hall-Beweglichkeit konstant blieb. Wir vermuten, dass während der Temperzeit von etwa 32 h eine beträchtliche Anzahl von Störstellen in die Probe hineindiffundiert ist. Möglicherweise ist dieser Effekt auch durch Verdampfen von Selen hervorgerufen worden. Ähnliche Temperatureffekte wurden von ASANABE<sup>5)</sup> schon bei  $\text{SnSe}$  beobachtet. Eine Abschätzung der Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit ist möglich durch einen Vergleich der beiden Proben 2z(polykristallin) und 2zA (einkristallin) gleicher Reinheit.

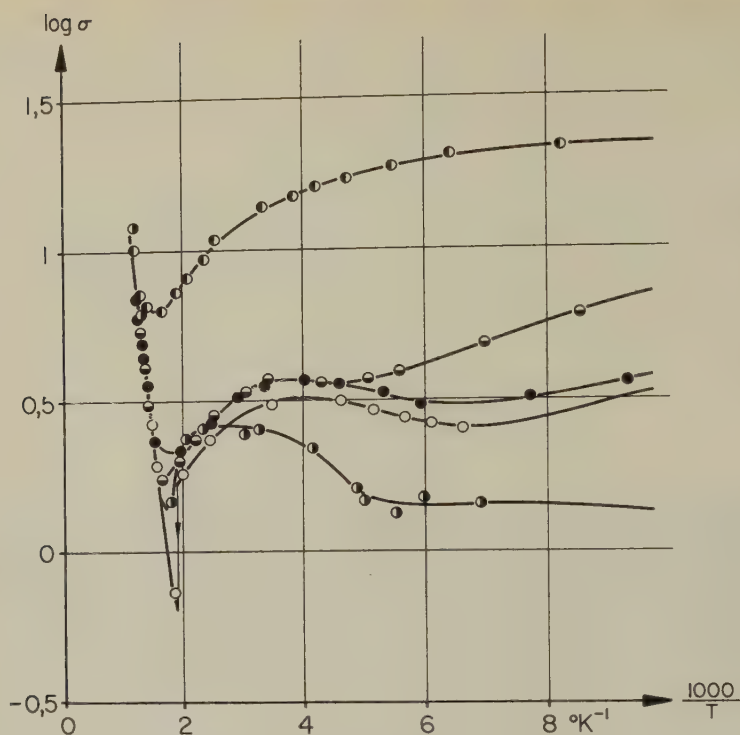


Fig. 2

Elektrische Leitfähigkeit in Funktion der reziproken Temperatur.  
Probenbezeichnung siehe Fig. 3.  $\sigma$  in  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Mit Hilfe der von BRECKENRIDGE *et al.*<sup>6)</sup> angegebenen Beziehung

$$\frac{R_{\max}}{R_{\text{const}}} = \frac{(b-1)^2}{4b}$$

wurde aus den Hall-Koeffizienten der  $p$ -Typen das Beweglichkeitsverhältnis abgeschätzt. Es ergibt sich  $b \approx 4$ . Damit erhält man aus der Hall-Beweglichkeit bei  $100^\circ \text{K}$  für die Beweglichkeit der Löcher  $\mu_p \approx 80 \text{ cm}^2/\text{V sec}$  und für die der Elektronen  $\mu_n \approx 320 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ . Die aus den elektrischen Messungen bestimmte Aktivierungsenergie  $\Delta E_0$  beträgt  $1,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ .

Die Hall-Beweglichkeit verläuft proportional zu  $T^{-1,3}$  bis  $T^{-1,5}$ . Bei den Proben 2zA und 9zA,1, die nur 0,13 mm bzw. 0,06 mm dick waren, ergab sich eine Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeit anfänglich wie  $T^{-1,1}$ ; der Exponent stieg mit fortschreitendem Tempern auf

– 1,5. Dies ist wohl nach DEXTER und SEITZ<sup>7)</sup> auf Streuung an Ver-  
setzungen zurückzuführen, die mit zunehmender Temperatur ausheilen.

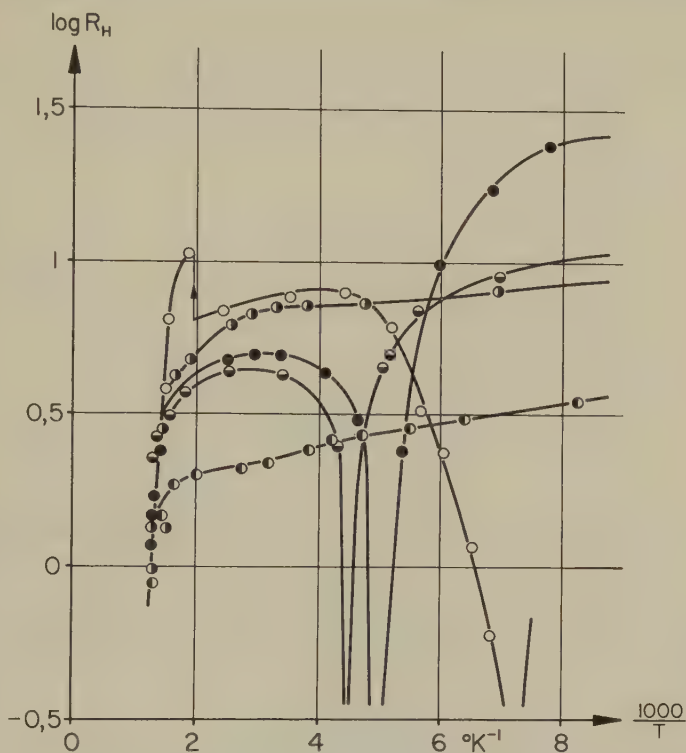


Fig. 3

Hall-Koeffizient in Funktion der reziproken Temperatur.  $R_H$  in  $\text{cm}^3/\text{A} \cdot \text{sec}$ .

- 1 polykristallin  $n_s = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- 2z polykristallin  $n_s = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- 2zA  $\perp c$ -Achse  $n_s = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- 9zA,1  $\perp c$ -Achse  $n_s = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- 9zA,2  $\perp c$ -Achse

### 5. Thermospannung und Wärmeleitfähigkeit

Figur 4 und Figur 5 zeigen Messungen der differentiellen Thermo-  
spannung und der Wärmeleitfähigkeit von  $\text{SnSe}_2$  zwischen  $240^\circ$  und  
 $370^\circ \text{K}$ . Sie wurden ausgeführt mit einer von FRÖHLICH<sup>8)</sup> nach dem  
Prinzip der stationären Absolutmethode gebauten Apparatur, die in die-  
sem Temperaturbereich eine Genauigkeit von  $\pm 10\%$  besitzt. Die Proben-  
grösse betrug etwa  $8 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ . Im Gegensatz zu den elektrischen Mes-



sungen war es hier möglich, die Anisotropie direkt zu messen. Wie aus Figur 6 ersichtlich ist, beträgt sie für die Wärmeleitfähigkeit bei 250°K

$$\lambda_{g\perp} \approx 6 \lambda_{g\parallel}.$$

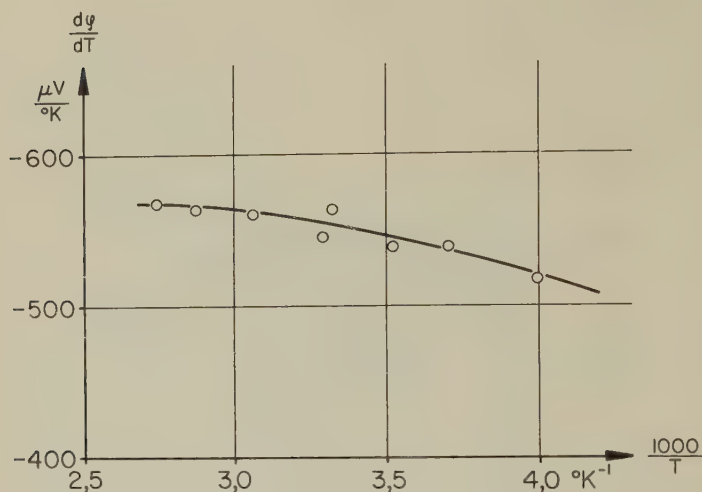


Fig. 4

Absolute differentielle Thermospannung in Funktion der reziproken Temperatur.  
Probe 7A  $\perp$  c-Achse

Für die Gitterleitung wird versuchsweise nach PEIERLS<sup>9)</sup> und in Übereinstimmung mit einigen Experimenten (zitiert in <sup>10)</sup>)  $\lambda_g \sim T^{-1}$  angenommen. Damit ergibt sich für die Ladungsträgerleitfähigkeit der in Figur 6 dargestellte Verlauf. Der Ladungsträgeranteil wurde nach der von DAVYDOV und SHMUSHKEVITSCH<sup>11)</sup> und PRICE<sup>12)</sup> für den Fall von Nichtentartung und thermischer Streuung berechneten Formel abgeschätzt. Es zeigt sich sofort, dass dieser Beitrag bei weitem nicht genügt, um den Hochtemperaturanstieg zu erklären, denn er beträgt weniger als  $1,2 \cdot 10^{-4}$  cal/cm sec °K. Es liegt nun die Vermutung nahe, dass durch Strahlungsleitung zusätzliche Energie transportiert wird, da SnSe<sub>2</sub> mit einer Breite der verbotenen Zone von 1 eV für Wärmestrahlung durchlässig ist. Unter gewissen vereinfachenden Bedingungen leitete GENZEL<sup>13)</sup> für die Strahlungsleitung folgende Formel ab:

$$\lambda_s = \frac{16}{3} \frac{n^2 \sigma_0 T^3}{\alpha},$$

worin  $n$  der Brechungsindex,  $\sigma_0$  die Stefan-Boltzmann-Konstante und  $\alpha$



der Absorptionskoeffizient ist. Eine Abschätzung von  $\lambda_s$  für zwei Absorptionskoeffizienten  $\alpha = 2,8 \text{ cm}^{-1}$  und  $\alpha = 1/d = 1,6 \text{ cm}^{-1}$  ( $d$  = Probendurchmesser) ergibt die in Figur 6 eingetragenen berechneten Werte. Für den Brechungsindex wurde der von KOSTYSHIN<sup>14</sup>) an polykristallem  $\text{SnSe}_2$  gemessene Wert ( $n = 2,75$ ) eingesetzt. Dabei zeigt es sich, dass die Strahlungsleitung einen Beitrag zur Wärmeleitung liefern könnte, wie er auch wirklich beobachtet wurde. Interessant ist ferner,

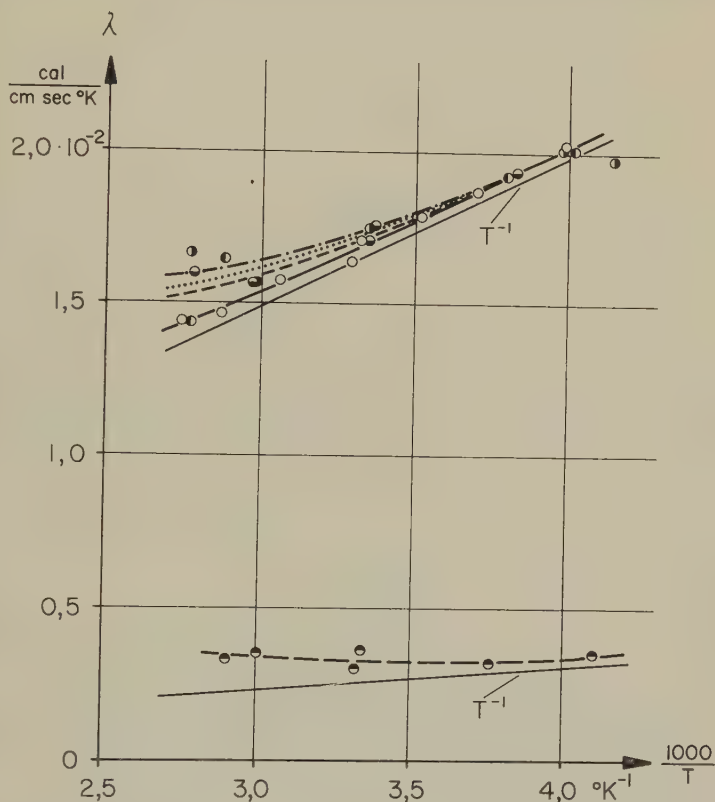


Fig. 5

Wärmeleitfähigkeit in Funktion der reziproken Temperatur

- |           |                                 |   |
|-----------|---------------------------------|---|
| ● — — — — | 0 polykristallin                | $n_s = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ |
| ● ······· | $9zA \perp c\text{-Achse}$      | $n_s = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ |
| ● — — — — | $10zA \perp c\text{-Achse}$     | $n_s = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ |
| ○ — — — — | $7A \perp c\text{-Achse}$       | $n_s = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ |
| ● — — — — | $10zA \parallel c\text{-Achse}$ | $n_s = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ |

Die Werte für die Proben 0 bzw.  $10zA \perp$  sind um  $-11\%$  reduziert bzw. um  $+9\%$  erhöht worden, so dass die Kurven bei tiefen Temperaturen zusammenfallen.

dass die reineren Proben 0 und 9zA in Übereinstimmung mit dieser Erklärung einen etwas grösseren Hochtemperaturanstieg zeigen als die übrigen Proben.

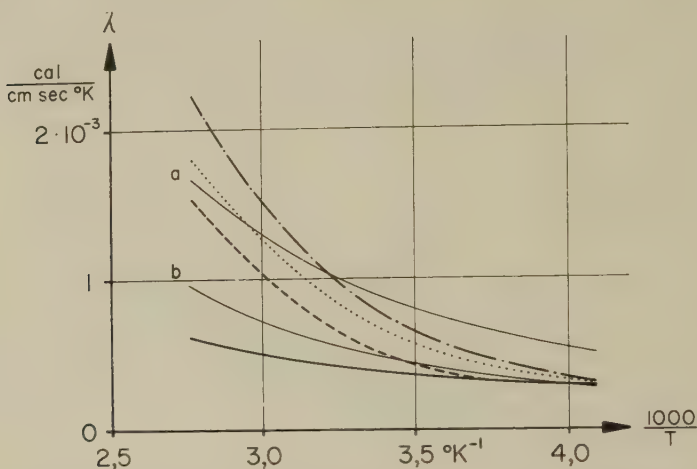


Fig. 6

Differenz zwischen gemessener Wärmeleitfähigkeit und extrapolierte Gitterleitfähigkeit in Funktion der reziproken Temperatur. Berechnete Strahlungsleitung für  $\alpha = 1,6 \text{ cm}^{-1}$  (Kurve a) und für  $\alpha = 2,8 \text{ cm}^{-1}$  (Kurve b). Übrige Bezeichnungen wie in Fig. 5.

Wir danken dem Verein zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH für die finanzielle Unterstützung.

### Literatur

- <sup>1)</sup> M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys (New York 1958), p. 1186.
- <sup>2)</sup> L. S. PALATNIK und V. V. LEVITIN, Dokl. Akad. Nauk 96, 975 (1954).
- <sup>3)</sup> F. LAVES und Y. BASKIN, Z. Krist. 107, 337 (1956).
- <sup>4)</sup> R. JAGGI und R. SOMMERHALDER, Helv. Phys. Acta 32, 167 (1959).
- <sup>5)</sup> S. ASANABE, J. Phys. Soc. Japan 14, 281 (1959).
- <sup>6)</sup> R. G. BRECKENRIDGE, R. F. BLUNT, W. R. HOSLER, H. P. R. FREDERIKSE, J. H. BECKER und W. OSHINSKY, Phys. Rev. 96, 571 (1954).
- <sup>7)</sup> D. L. DEXTER und F. SEITZ, Phys. Rev. 86, 964 (1952).
- <sup>8)</sup> C. FRÖHLICH, Diplomarbeit ETH, 1961 (unveröffentlicht).
- <sup>9)</sup> R. E. PEIERLS, Quantum Theory of Solids (Oxford 1955), p. 51.
- <sup>10)</sup> G. BUSCH und E. STEIGMEIER, Helv. Phys. Acta 34, 1 (1961).
- <sup>11)</sup> B. DAVYDOV und I. SHMUSHKEVITCH, Uspekhi Fiz. Nauk 24, 21 (1940).
- <sup>12)</sup> P. J. PRICE, Phil. Mag. 46, 1252 (1955).
- <sup>13)</sup> L. GENZEL, Z. Physik 135, 177 (1953).
- <sup>14)</sup> M. T. KOSTYSHIN, Optika i Spektrosk. 5, 71 (1958).

## Détermination de formes et de largeurs de raies très fines en résonance magnétique nucléaire

de **Gilbert Hochstrasser**

(Institut de Physique expérimentale, Université de Genève)

(1. X. 1960)

**Résumé.** Un spectromètre de résonance magnétique nucléaire a été construit, fonctionnant dans le champ magnétique terrestre. Ce champ magnétique étant très homogène, un pouvoir de résolution bien supérieur à 1 microgauss a pu être obtenu.

L'appareil a été utilisé dans 3 types d'expériences:

a) des largeurs naturelles de raies ont été mesurées, en particulier celles de l'eau et du benzène.

b) des formes naturelles de raies ont été enregistrées. Certaines s'écartent de la forme de Lorentz, usuelle pour les liquides. Une interprétation théorique est donnée pour l'une d'elles.

c) les fluctuations du champ magnétique terrestre ont été enregistrées à une haute précision ( $> 1$  microgauss). Une version automatique du spectromètre en a permis le relevé précis et continu.

### Introduction

Nous nous sommes proposés de construire un spectromètre de résonance magnétique nucléaire permettant la mesure du temps de relaxation  $T_2$  de l'eau et d'autres produits hydrogénés, ainsi que l'observation de formes de raies.

Cette recherche s'inscrit parfaitement dans le cadre des expériences faites à Genève ces dernières années par J. M. ROCARD<sup>1)</sup> en particulier, qui a effectué des mesures à des fréquences de 8,4 et 3 kc/s dans des champs faibles. C'est en effet dans des conditions voisines de celles-ci que nous avons dû travailler, à une fréquence proche de 2 kc/s, correspondant à la valeur moyenne du champ magnétique terrestre.

Pourquoi donc faut-il préférer ce champ faible pour l'observation de largeurs et de formes naturelles de raies de liquides? Les raisons en sont fort simples et bien connues: Les meilleurs spectromètres de haute résolution que l'on trouve actuellement sur le marché fonctionnent dans des champs de 5000 à 15000 gauss (G) environ et ont une *résolution* de  $10^{-8}$ .

De tels appareils sont surtout destinés à distinguer des raies voisines dues à des «shifts» chimiques ou des interactions indirectes et à en mesurer les écarts à une haute précision. Mais ils sont inadéquats pour la mesure de largeurs de raies fines. En effet leur *pouvoir de résolution* est d'environ  $100\text{ }\mu\text{G}$ , ce qui signifie que l'inhomogénéité du champ de l'électroaimant du spectromètre, quoique remarquablement petite, n'est pas inférieure à  $100\text{ }\mu\text{G}$ , dans le volume de l'échantillon. On ne peut, par conséquent, déterminer la forme de raies fines avec de tels appareils. La méthode des échos de spins permet par contre la détermination de largeurs de raies – et des temps de relaxation associés – en haute fréquence et dans des champs inhomogènes. Elle ne donne, toutefois, aucun renseignement sur la forme de la raie.

Par contre, l'utilisation du champ magnétique terrestre comme champ directeur, en lieu et place du champ d'un aimant, nous a permis d'obtenir un pouvoir de résolution certainement supérieur à  $1\text{ }\mu\text{G}$ , suffisant pour les observations que nous avons à faire, quoique la résolution de l'appareil ne soit que de  $10^{-6}$  environ. Nous verrons du reste plus loin que ce sont, en fait, les fluctuations du champ terrestre qui limitent ce pouvoir de résolution et non son inhomogénéité.

Cet avantage de la résonance à basse fréquence se paie chèrement, comme l'indique G. J. BÉNÉ<sup>2)</sup>. La tension due au signal nucléaire étant proportionnelle au carré du champ directeur, le remplacement d'un champ conventionnel de  $15000\text{ G}$  par le champ terrestre fait perdre un facteur  $10^9$  sur l'amplitude du signal. Seuls un soin particulier apporté à la fabrication de la tête de mesure et une augmentation considérable de l'échantillon permettent de rattraper partiellement cet handicap.



tête de mesure ↗

↖ électronique

Malgré cela, on doit se limiter à l'examen de produits liquides dont la concentration en hydrogène dépasse 1% en volume, afin d'avoir un signal encore convenable. D'autre part, l'emploi d'échantillons volumineux est parfois gênant: nous avons renoncé à examiner certaines substances trop coûteuses, ou dont le dégazage sous vide était trop dangereux.

Après les quelques rappels théoriques indispensables, nous décrirons dans les pages qui suivent, l'appareil que nous avons utilisé et ses performances. Nous indiquerons alors les mesures de caractère physique que nous avons effectuées, puis terminerons par l'examen d'une application géophysique de la résonance magnétique nucléaire: la mesure du champ magnétique terrestre.

## I. La résonance magnétique nucléaire et sa détection

### *I.1. Description du phénomène de résonance*

Soit un ensemble de noyaux doués chacun d'un moment cinétique  $\mathbf{a}$ , de grandeur  $a = i \cdot \hbar$ , et d'un moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}$ , dont le rapport  $\boldsymbol{\mu}/a = \gamma$  s'appelle rapport gyromagnétique; sa valeur, pour le proton, est de

$$\gamma = 26751,3 \pm 0,2 \text{ G}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (2 \text{ bis})$$

Plaçons un tel ensemble de noyaux dans un champ magnétique  $\mathbf{H}_0$  constant en grandeur et de direction  $Oz$ . On peut se représenter classiquement le mouvement de chaque noyau comme une précession autour de  $Oz$ , car il est soumis à un couple  $\boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{H}_0$ , qui modifie son moment cinétique selon l'équation

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{H}_0.$$

On résout souvent cette équation en passant à un système d'axes tournant autour de la direction de  $\mathbf{H}_0$ . On montre alors que le moment cinétique reste fixe dans ce système d'axes pourvu que la vitesse angulaire de rotation de celui-ci soit

$$\boldsymbol{\omega} = -\gamma \mathbf{H}_0 \equiv \boldsymbol{\omega}_0.$$

La fréquence  $\nu_0 = \omega_0/2\pi$  est dite fréquence de Larmor du système. Appelons  $\mathbf{M}$  la résultante macroscopique des  $N$  moments magnétiques  $\boldsymbol{\mu}$ .

$$\mathbf{M} = \sum^N \boldsymbol{\mu}.$$

En l'absence de champ  $\mathbf{H}_0$ , cette résultante est nulle. Mais en présence du champ  $\mathbf{H}_0$  le nombre de noyaux orientés selon la direction du champ est un peu supérieur à celui des noyaux orientés en sens inverse. Le

rapport de ces 2 nombres est, approximativement, pour les atomes d'hydrogène

$$1 + \frac{2 \mu H_0}{k T}$$

et vaut environ  $1 + 3 \cdot 10^{-10}$  dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé.

Remarquons alors que  $\mathbf{M}$  est dirigé selon  $Oz$ , la moyenne des composantes selon  $xOy$  des moments  $\mu$  étant nulle. Autrement dit aucune détection de la précession n'est possible dans une direction perpendiculaire à  $Oz$ . Selon  $Oz$ , seule une mesure statique est éventuellement possible, mais fort délicate (LAZAREW et SCHUBNIKOW).

Il est à remarquer que l'orientation des noyaux selon  $\mathbf{H}_0$ , lors de l'application de ce champ, ne se fait pas instantanément, mais selon une loi qu'on peut en première approximation supposer exponentielle, avec une constante de temps  $T_1$  appelée temps de relaxation spin-réseau.

Soumettons maintenant l'ensemble des noyaux non seulement au champ  $\mathbf{H}_0$ , mais encore à un champ  $\mathbf{H}_1$  tournant à la vitesse angulaire  $\omega$  dans le plan  $xOy$ .

Le mouvement des noyaux peut alors être décrit, en se plaçant à nouveau dans le système d'axes  $zOx'y'$  tournant à la vitesse angulaire  $\omega$  (fig. 1). Chaque noyau y effectue une précession autour de la direction du champ  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  à la vitesse angulaire

$$|\omega'|^2 = \omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2 \quad \text{où} \quad \omega_1 = \gamma H_1.$$

L'angle que fait le champ  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  avec la direction de  $\mathbf{H}_0$  est en général très petit, quand on a, comme c'est le cas habituellement,  $H_1 \ll H_0$ . Pour qu'il devienne appréciable, il est nécessaire que la fréquence du champ tournant  $\mathbf{H}_1$  soit voisine de la fréquence de Larmor. Le vecteur  $\mathbf{H}_0 + \omega/\gamma$  devient alors de l'ordre de  $\mathbf{H}_1$  et  $\omega'$  de l'ordre de  $\omega_1$ .

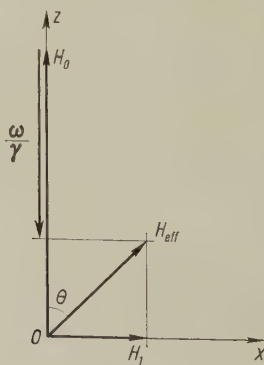


Fig. 1



On dit alors qu'il y a résonance. Si  $\omega = \omega_0$  le vecteur  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  est situé dans le plan  $xOy$ . Les noyaux décrivent alors, avec le système d'axes tournants, une précession autour de  $\mathbf{H}_0$ , assortie d'une seconde précession dans ce référentiel autour de  $Ox'$ .

Ce mouvement est décelable tant selon  $Ox$ ,  $Oy$  que  $Oz$ . Mais la précession autour de  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  complique le phénomène. Il est heureusement à remarquer que cette précession n'a lieu qu'au début de l'application de  $H_1$  tant que l'échange d'énergie entre  $H_1$  et les spins est encore faible, pendant la période dite des transitoires. Supposons que cet échange d'énergie entre  $H_1$  et les spins ait aussi lieu selon une loi exponentielle, de constante de temps appelée temps de relaxation spin-spin  $T_2$ ; on peut dire, alors, qu'après un temps grand par rapport à  $T_2$ , les spins se seront orientés dans le plan  $xOy$  et précesseront simplement autour de  $Oz$  à la fréquence de Larmor. Leur mouvement sera décelable, tant selon  $Ox$ , que selon  $Oy$ .

Remarquons qu'en réalité, il revient pratiquement au même d'appliquer un champ  $2H_1 \cos \omega t$  résultante de 2 champs  $H_1$  tournants dans des directions opposées, car le champ qui tourne en sens inverse des noyaux n'a qu'un effet négligeable sur ces derniers.

## I.2. Les équations de BLOCH

La description du mouvement macroscopique de l'ensemble des spins placés dans les conditions précédentes a été donnée par F. BLOCH dans un article bien connu<sup>3)</sup>.

Si l'on place un ensemble de spins dans un champ constant  $\mathbf{H}_0$  le mouvement du moment magnétique total de l'échantillon  $\mathbf{M} = \sum^N \mu$  sera régi par l'équation

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{H}_0$$

valable en l'absence totale de couplages.

BLOCH a eu l'idée de compléter cette équation par des termes rendant compte de l'évolution des échanges d'énergie au cours du temps, termes de la forme

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$$

La dernière de ces relations exprime que  $M_z$  tend vers  $M_0$  selon une loi exponentielle de constante de temps  $T_1$ , lorsqu'on enclanche le champ  $\mathbf{H}_0$ . Les deux autres équations signifient qu'au moment où l'on coupe le champ  $\mathbf{H}_1$ ,  $M_x$  et  $M_y$  décroissent selon une loi exponentielle de constante de  $T_2$ , à cause des échanges d'énergie entre spins.

Les équations ci-dessus, jointes, s'écrivent alors

$$\frac{dM_x}{dt} - \gamma (M_y H_z - M_z H_y) + \frac{1}{T_2} M_x = 0$$

$$\frac{dM_y}{dt} - \gamma (M_z H_x - M_x H_z) + \frac{1}{T_2} M_y = 0$$

$$\frac{dM_z}{dt} - \gamma (M_x H_y - M_y H_x) + \frac{1}{T_1} (M_z - M_0) = 0$$

le champ appliqué ayant pour valeur

$$H_x = H_1 \cdot \cos \omega t$$

$$H_y = -H_1 \cdot \sin \omega t$$

$$H_z = H_0$$

Pour résoudre ce système d'équations on passe dans le référentiel tournant en posant

$$+ M_x = u \cdot \cos \omega t - v \cdot \sin \omega t$$

$$- M_y = u \cdot \sin \omega t + v \cdot \cos \omega t$$

et l'on ne retient que les solutions stationnaires indépendantes du temps toutes les fois qu'on travaille «en balayage lent». Ces solutions sont

$$u = \frac{\gamma H_1 T_2^2 \delta \omega}{1 + (T_2 \delta \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0$$

$$\text{avec } \delta \omega = \omega - \omega_0$$

$$v = \frac{-\gamma H_1 T_2}{1 + (T_2 \delta \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0$$

Tenons compte du fait que pratiquement on ne fait pas varier  $\omega$  pour parcourir la résonance, mais  $H_0$ . Aussi appelons  $\delta H$  l'écart mesuré en champ

$$\delta H = \frac{\delta \omega}{\gamma}$$

Nous pourrions écrire

$$u = \frac{\gamma H_1 T_2 \cdot \gamma \delta H T_2}{1 + (\gamma \delta H T_2)^2 + (\gamma H_1 T_2)^2 T_1 / T_2} M_0$$

et

$$v = \frac{-\gamma H_1 T_2}{1 + (\gamma \delta H T_2)^2 + (\gamma H_1 T_2)^2 T_1 / T_2} M_0$$

Plaçons-nous dans le cas particulier où  $\delta H = 0$  c'est-à-dire en un réglage que nous appellerons dorénavant le centre de la résonance, et voyons les positions respectives de  $\mathbf{H}_1$  et  $\mathbf{M}$ . On obtient

$$M_x = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \sin \omega t \quad M_y = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \cos \omega t$$

$$M_z = 0$$

Le vecteur  $\mathbf{M}$  est en retard de  $\pi/2$  par rapport à  $\mathbf{H}_1$ , c'est-à-dire, dans une position telle qu'il absorbe un maximum d'énergie venue de  $\mathbf{H}_1$ .

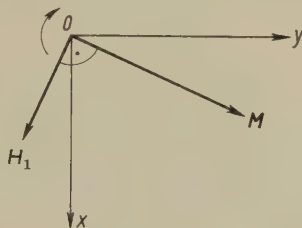


Fig. 2

C'est pourquoi la composante  $v$ , qui seule subsiste quand  $\delta H = 0$ , est appelée *absorption*.

Un raisonnement semblable nous montrerait que la composante  $u$  de  $\mathbf{M}$  nommée *dispersion* est en phase avec  $\mathbf{H}_1$  et par conséquent n'échange aucune énergie avec le champ de radiofréquence.

Voyons comment  $u$  et  $v$  varient en fonction de l'écart par rapport à la résonance  $\delta H$  et en fonction de l'intensité du champ  $\mathbf{H}_1$ .

L'absorption  $v$  est extremum pour  $\delta H = 0$ ; elle est représentée par une courbe dite de Lorentz (fig. 3) dont la demi-largeur à mi-hauteur est

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

Cette valeur tend vers  $\Delta H_{(0)} = 1/\gamma T_2$  pour  $\mathbf{H}_1$  tendant vers 0. La valeur maximum de  $v$  est fonction du champ  $\mathbf{H}_1$  et est elle-même maximum pour  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$ ;

$$v \text{ vaut alors } v_{\max} = \frac{M_0}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

Nous appellerons limite de la saturation la valeur

$$H_1 = \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

Au-delà de cette limite  $v$  diminue et tend vers zéro pour  $\mathbf{H}_1$  grand.

La composante dispersion  $u$  est nulle au centre de la résonance et présente deux extremums (fig. 3), situés de part et d'autre de ce point, à

$$\Delta H = \pm \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

Cette valeur, égale à la 1/2 largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption, tend aussi vers  $\Delta H_{(0)} = 1/\gamma T_2$  pour  $H_1$  tendant vers zéro.

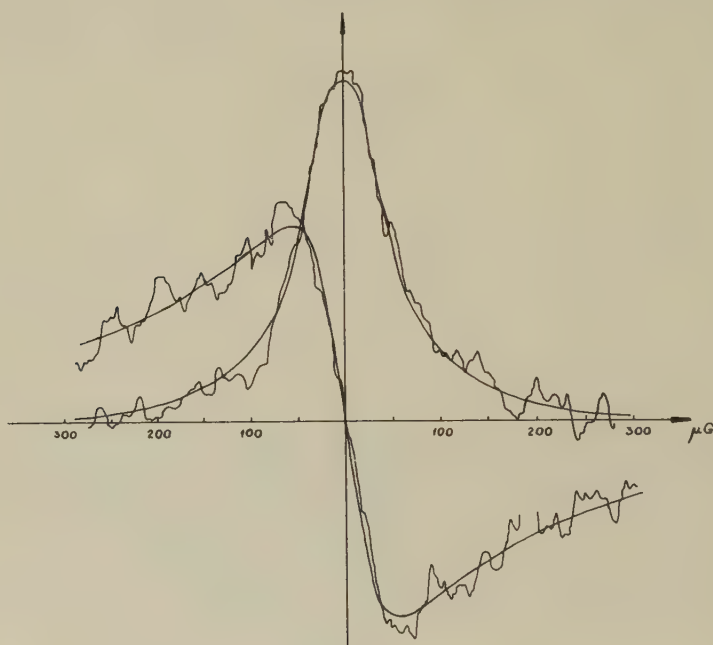


Fig. 3

Courbe d'absorption et courbe de dispersion:  
Décaline  $C_{10}H_{18}$ :  $H_1 \simeq 32 \mu G$ .

Nous appellerons cette valeur la *largeur de raie*.

Pour  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$  la valeur extremum de  $u$  est alors

$$u = \pm \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{M_0}{2} \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \pm \frac{\sqrt{2}}{2} v_{\max \max}$$

La dispersion  $u$  tend asymptotiquement vers  $v_{\max \max}$ , mais pour  $H_1 \rightarrow \infty$ .

### 1.3. La détection de la résonance

Remarquons tout d'abord que l'on pose fréquemment

$$u = \chi' \cdot H_1 \quad v = -\chi'' \cdot H_1$$

Ce qui permet de définir une susceptibilité

$$\chi = \chi' - j \chi''$$

L'induction magnétique  $B$  qui était  $B = H_1$  créé par la bobine irradiant l'échantillon devient alors au passage à la résonance

$$B = H_1 (1 + 4 \pi \chi)$$

Le terme  $4 \pi \chi$  étant toujours fort petit, il revient au même de considérer soit que la susceptibilité change quelque peu au passage à la résonance, soit que ce sont les qualités de la bobine qui subissent une modification, le courant traversant celle-ci restant constant.

Comme  $\phi = L i = B N S$ , on a, pour  $i$ ,  $N$  et  $S$  fixes

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta B}{B}$$

donc

$$\frac{\Delta L}{L} = 4 \pi \chi$$

L'impédance de la bobine créant  $H_1$ , qui était

$$Z = R_s + j L \omega$$

devient

$$\begin{aligned} Z + \Delta Z &= R_s + j L \omega (1 + 4 \pi \chi) = \\ &= R_s (1 + 4 \pi \frac{L \omega}{R_s} \chi'') + j L \omega (1 + 4 \pi \chi') \end{aligned}$$

Le passage à la résonance peut être détecté comme :

a) une modification de la résistance série de la bobine enveloppant l'échantillon, valant

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = 4 \pi q \chi'' \quad \text{où} \quad q = \frac{L \omega}{R_s}$$

b) une modification de la self de la dite bobine

$$\frac{\Delta L}{L} = 4 \pi \chi'$$

Une telle mesure est justiciable d'une méthode de pont.

Remarquons cependant, avant d'aller plus avant, que l'absorption  $\nu$  apparaît bien comme une variation de l'élément de circuit qui dissipe l'énergie.

#### I.4. Le pont en T ponté

Nous inspirant d'une réalisation de GRIVET, SOUTIF et BUYLE-BODIN<sup>4</sup>), nous avons adopté un montage en pont primitivement proposé par TUTTLE<sup>5</sup>).

C'est un quadripôle dont l'impédance de transfert peut être rendue infinie par un certain réglage des résistances et capacités qui le constituent. Le pont étant ainsi réglé, le passage à la résonance s'accompagnera d'un léger déséquilibre qui se traduira par l'apparition d'une très légère tension à la sortie.

En voici le montage

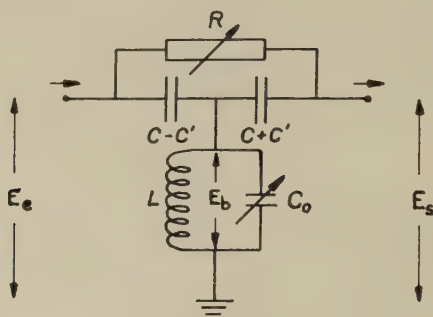


Fig. 4

Pont en T ponté

On démontre q'un tel pont, schématisé par la figure 5a, est équivalent à celui de la figure 5b

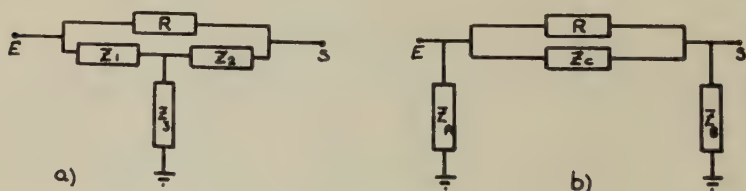


Fig. 5

à condition que

$$Z_A = \frac{\sum_{i \neq j} Z_i Z_j}{Z_2}$$

$$Z_B = \frac{\sum_{i \neq j} Z_i Z_j}{Z_1}$$

$$Z_C = \frac{\sum_{i \neq j} Z_i Z_j}{Z_3}$$



Le calcul donne pour le pont ci-dessus :

$$Z_A = \frac{R_p}{1 + j R_p (\omega C_0 - 1/L \omega)} \cdot \frac{2 C}{C - C'} - \frac{j}{\omega (C - C')}$$

$$Z_B = \frac{R_p}{1 + j R_p (\omega C_0 - 1/L \omega)} \cdot \frac{2 C}{C + C'} - \frac{j}{\omega (C + C')}$$

$$Z_C = - \frac{1}{\omega^2 (C^2 - C'^2) R_p} - j \frac{2 \omega C + \omega C_0 - 1/L \omega}{\omega^2 (C^2 - C'^2)}$$

où  $R_p$  est la résistance parallèle de la bobine  $R_p = L \omega q$ .

L'impédance de transfert de l'ensemble  $Z_{tr}$  vaut

$$\frac{1}{Z_{tr}} = \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{R}$$

et est infinie pour  $Z_C + R = 0$ .

L'équilibre est réalisé pour

$$L (2 C + C_0) \omega^2 = 1$$

et

$$R R_p \omega^2 (C^2 - C'^2) = 1$$

Dans le cas particulier où  $C_0/C \ll 1$  et  $C'/C \ll 1$  (pont à capacités égales), ces conditions se réduisent à

$$2 L C \omega^2 = 1$$

et

$$R = 4 R_s$$

où  $R_s$  est la résistance série de la bobine  $R_s = R_p \cdot q^{-2}$ .

Avant de calculer la façon dont le signal nucléaire se traduit aux bornes de sortie du quadripôle il est nécessaire de faire 2 remarques :

1. La résonance nucléaire doit apparaître, pour être détectable, sous forme d'une tension plus grande que celle due à l'agitation thermique des électrons dans les conducteurs qui constituent le pont. Le rapport des 2 tensions est appelé rapport signal-sur-bruit  $\rho$ .

On admet couramment que la « tension de bruit »  $e_b$  est donnée par

$$e_b^{-2} = 4 k T \cdot \Delta f \cdot \Gamma$$

où  $k$  = constante de Boltzmann,

$T$  = température absolue,

$\Delta f$  = bande passante lors de l'amplification,

$\Gamma$  = partie réelle de l'impédance de sortie du pont.

Nous allons montrer que la tension de sortie  $E_s$  ne dépend pas de la valeur choisie pour  $C'$  alors que  $e_b^{-2}$  en dépend. Il faudra donc choisir  $C'$  de telle façon que  $e_b^{-2}$  soit minimum.

2. Le champ  $H_1$  est dû au courant qui circule dans  $L$  et est par conséquent proportionnel à la tension aux bornes de la bobine. Le contrôle de  $H_1$  devrait donc se faire au moyen d'un voltmètre électronique branché en ces points-là. Or, une telle manœuvre est exclue, le pont ne pouvant être équilibré de façon stable, même si l'appareil de contrôle est relié à demeure aux bornes de la bobine. Aussi connaît-on  $H_1$  en mesurant la tension aux bornes d'entrée du pont, tension beaucoup plus faible (environ  $1 \mu V$  pour un champ  $H_1 = 1 \mu g$  dans notre cas) que celle apparaissant aux bornes de la bobine. Il est avantageux que le rapport.

$Z_A/Z_3$  soit aussi grand que possible ce qui est justement le cas lorsque  $e_b^{-2}$  est minimum.

Calculons d'abord le rapport  $E_s/E_b$  qui nous permettra de connaître l'amplitude du signal en fonction du champ  $H_1$  auquel est soumis la substance

$$\frac{E_s}{E_b} = \frac{E_s}{E_e} \cdot \frac{E_e}{E_b}$$

mais, près de l'équilibre

$$\frac{E_s}{E_e} = \frac{Z_B}{Z_{tr} + Z_B} \simeq \frac{Z_B}{Z_{tr}} = \frac{Z_3}{Z_1} \cdot \frac{Z_C + R}{R} \quad \text{et} \quad \frac{E_e}{E_b} \simeq \frac{Z_A}{Z_3}$$

donc

$$\frac{E_s}{E_b} = \frac{Z_A}{Z_1} \cdot \frac{Z_C + R}{R}$$

Le quotient  $Z_A/Z_1$  vaut

$$\frac{Z_A}{Z_1} = \frac{j}{q} \frac{1}{1 - L C_0 \omega^2 + j/q} \simeq \frac{j}{q} \left( 1 + L C_0 \omega^2 - \frac{j}{q} \right)$$

pourvu que  $C_0/C \ll 1$  et  $q \gg 1$ .

Le quotient  $(Z_C + R)/R$  est nul à l'équilibre. Si l'on s'en éloigne de  $\Delta L$  et de  $\Delta R_S$  il vaut

$$\frac{Z_C + R}{R} = \frac{\Delta L}{L} (2 - j q) - \frac{\Delta R_S}{R_S}$$

En tenant compte de la façon dont la résonance apparaît

$$\frac{\Delta R_S}{R_S} = 4 \pi q \chi'' \quad \frac{\Delta L}{L} = 4 \pi \chi'$$

on obtient

$$\frac{Z_C + R}{R} = -4 \pi q \left[ \chi'' + j \chi' \left( 1 + 2 \frac{j}{q} \right) \right]$$

On en tire finalement

$$\frac{E_s}{E_b} = -4\pi j \left[ \chi'' \left( 1 - \frac{j}{q} \right) + j \chi' \left( 1 + \frac{j}{q} \right) \right] (1 + L C_0 \omega^2)$$

dans notre cas  $q > 100$ ; alors

$$\frac{E_s}{E_b} \simeq -4\pi j (\chi'' + j \chi') (1 + L C_0 \omega^2)$$

La tension de bruit dépend de la partie réelle de l'impédance de sortie du pont qui vaut

$$R \simeq \frac{2C}{C+C'} R_s (1 + 2L C_0 \omega^2)$$

toujours si  $q \gg 1$ .

On a donc

$$\varrho = \frac{E_s}{E_b} \div \frac{2\pi j (\chi'' + j \chi')}{\sqrt{k T \Delta f} \cdot \sqrt{R_s}} \sqrt{\frac{C+C'}{2C}}$$

On constate immédiatement que le facteur  $1 + L C_0 \omega^2$  n'apparaît pas dans le rapport signal-sur-bruit  $\varrho$ , ce qui est important si la capacité de la ligne de liaison pont-bobine n'est pas négligeable.

On voit d'autre part que le pont à capacités inégales (par exemple  $C' = 0,9 C$ ) présente un rapport signal-sur-bruit supérieur de 40% environ à celui du pont à capacités égales.

Un calcul de rapport d'impédances un peu analogue montrerait que la tension à l'entrée du pont vaut

$$E_e \simeq -2 \frac{j}{q} \cdot \frac{C}{C-C'} (1 + L C_0 \omega^2) \cdot E_b$$

Pour un  $H_1$  donné, la tension à l'entrée du pont est donc plus grande (10 fois si  $C' = 0,9 C$ ) dans le pont à capacités inégales, que dans le pont à capacités identiques, et par conséquent plus aisément contrôlable.

Cherchons pour terminer la valeur maximum du rapport signal-sur-bruit qu'on peut attendre d'une méthode de pont.

La valeur maximum de l'absorption (p. ex.) est atteinte pour  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$  et est égale à

$$-v_{\max_{\max}} = \chi'' H_1 = \frac{1}{2} \chi_0 H_0$$

dans le cas où  $T_2 \simeq T_1$ .

On en tire

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \frac{H_0}{H_1}$$

L'application du champ  $H_1$  nécessitera un courant  $i$  tel que  $i = 2 H_1/A$  – où  $A$  est un coefficient dépendant de la géométrie de la bobine – et une tension

$$E_b = L \omega i = \frac{2 L \omega H_1}{A} = \frac{L \omega}{A} \cdot \frac{\chi_0 H_0}{\chi''}$$

Le rapport signal sur bruit vaudra alors

$$\varrho = \frac{2 \pi}{\sqrt{k T A f}} \cdot \sqrt{\frac{C - C'}{2 C}} \cdot \sqrt{q \cdot \frac{L \omega}{A^2}} \cdot \chi_0 H_0 \quad \text{I. 4. (1)}$$

Ce rapport ne dépend pas de la valeur du champ  $H_1$ , quand celle-ci est celle qui est nécessaire pour atteindre la limite de la saturation. En d'autres termes, la détection d'une raie très fine se fait avec autant d'aisance que celle d'une raie large, pour ce qui est de la sensibilité du dispositif.

Remarquons pour terminer que toutes les formules ci-dessus doivent, pour être applicables, être multipliées par un coefficient  $\eta$  appelé facteur de remplissage, qui exprime en fait non le pourcentage du volume de la bobine occupé par les protons, mais bien le couplage électromagnétique existant entre les noyaux et la bobine.

## II. Appareillage

### II A. La partie électronique

#### II A.1. La bobine d'émission et de détection

La formule I.4. (1) donnant la valeur du rapport signal sur bruit laisse prévoir que ce rapport est d'autant meilleur que le coefficient de surtension  $q$  est grand. C'est pourquoi nous nous sommes d'abord attachés à réaliser une bobine dont la surtension est maximum.

On sait que pour une longueur de fil donnée, la bobine présentant la self la plus grande, doit avoir un bobinage de section carrée de côté  $a$ , dont le rayon moyen soit égal à  $1,51 a$  (fig. 6a).

Une telle bobine n'est toutefois pas adaptée à la résonance magnétique: le couplage noyaux-bobine est faible et par conséquent le coefficient de remplissage, qui est l'expression de ce couplage, et le rapport signal-sur-bruit, qui en dépend, le sont aussi.

Nous avons préféré une bobine beaucoup plus oblongue enveloppant bien l'échantillon, bobine dont nous avons déterminé théoriquement et expérimentalement le nombre de couches de fil de façon à obtenir un coefficient  $q$  maximum (fig. 6b).

L'effet de peau n'intervient pratiquement pas à des fréquences de l'ordre de 2 kc/s: il ne modifie la résistance d'un fil de 2 mm de diamètre que d'un facteur voisin de  $4 \cdot 10^{-3}$ . Le choix d'un fil divisé dont les brins sont isolés les uns des autres (Litzendraht) permet cependant de diminuer, d'une part, les pertes par courant de Foucault dans la masse de la bobine, d'autre part, la capacité répartie de la bobine.

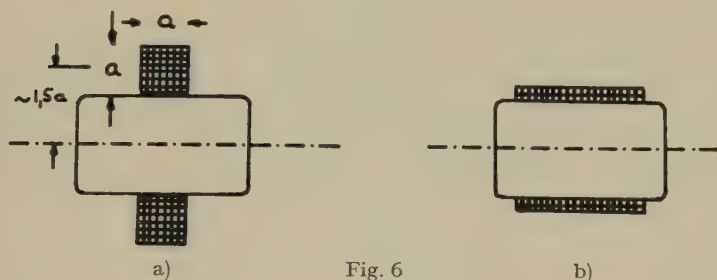


Fig. 6

La capacité répartie  $c$  d'un solénoïde intervient tant dans la valeur de la self que dans celle de la résistance série.

Si l'on appelle  $r$  et  $l$  les résistances et self d'une bobine à fréquence nulle et  $R$ ,  $L$ , les mêmes grandeurs à la fréquence  $\omega/2\pi$ , on peut calculer les 3 expressions suivantes, qui sont des approximations valables si la fréquence  $\omega/2\pi$  est plus petite que la fréquence de résonance propre  $\omega_0/2\pi = 1/2\pi \sqrt{l c}$ .

$$\omega L = \omega l (1 + \omega^2 l c)$$

$$R = r (1 + 2 \omega^2 l c)$$

$$Q = \frac{\omega l}{r} (1 - \omega^2 l c)$$

Le facteur de qualité  $Q$  passe par un maximum pour une fréquence  $\omega \simeq 0,58 \omega_0$ . Si l'on augmente le nombre de couches de la bobine, la capacité répartie diminue mais la self augmente plus rapidement; il en résulte un glissement de  $Q$  max. vers les basses fréquences. L'allure de la courbe-enveloppe des valeurs de  $Q = f(\omega)$  en fonction du nombre de couches indique le  $Q$  maximorum qu'il est possible d'atteindre.

Tenant compte de ce qui précède, nous avons réalisé une bobine de 10 couches de 130 spires chacune, les diverses couches étant séparées par une feuille d'isolant destinée à diminuer la capacité répartie. Le fil utilisé, de 2 mm de diamètre, est fait de 7 torons composés chacun de 7 brins isolés de 0,2 mm de diamètre. Le cheminement doublement hélicoïdal des brins le long du fil diminue notablement la capacité répartie.

Les caractéristiques de la bobine sont les suivantes :

$$l = 0,203 \text{ H} \quad (\text{valeur calculée } 0,2024 \text{ H})$$

$$r = 10,6 \, \Omega$$

$$c = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ F}$$

$$Q_{\max} \simeq 133 \quad \text{à } 2 \text{ kc/s.}$$

La valeur de  $Q$  ainsi obtenue est plus faible que celle que l'on peut calculer à partir des valeurs  $l$ ,  $r$  et  $c$  : elle conduit à une valeur de  $R \simeq 23 \, \Omega$  à 2 kc/s. La dissipation d'énergie par courants de Foucault dans le bobinage est certainement à l'origine de ce fait.

L'expérience suivante le prouve : une bobine identique a été exécutée en fil plein ; on a obtenu

$$l' = 0,20 \text{ H}$$

$$r' = 5,2 \, \Omega$$

$$c' = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ F}$$

Si le facteur de qualité ne dépend, à self égale, que de la résistance ohmique à fréquence nulle et de la capacité répartie, on doit atteindre  $Q' \simeq 230$ , les conditions de bobinages étant rigoureusement les mêmes. Or, l'expérience a donné  $Q' \simeq 30$ , à 2000 c/s et  $Q' \max \simeq 44$ , à 1000 c/s. Le choix d'un fil divisé est donc judicieux même aux très basses fréquences parce qu'il réduit la capacité répartie et les pertes «cuivre».

Le volume utile des échantillons spécialement adaptés est légèrement supérieur à 8 litres.



Fig. 7

Bobine et échantillons divers



## II A. 2. Le pont

La bobine décrite ci-dessus est insérée dans le pont décrit au chapitre précédent. Par routine sans doute, nous n'avons pas pensé à rendre dissymétriques les valeurs des capacités. Aussi le pont a-t-il été réalisé selon le schéma de la figure 8.

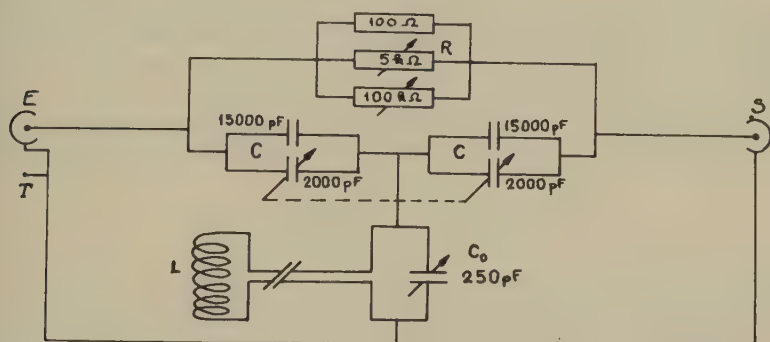


Fig. 8

Schéma du pont réalisé

L'ensemble des deux potentiomètres 5 kΩ et 100 kΩ Hélipot permet de régler l'équilibre du pont en amplitude avec toute la sensibilité voulue. L'équilibre en phase est fait grossièrement par la manœuvre de  $C$  et terminé par l'ajustage de  $C_0$ , dont l'axe est muni de plusieurs démultipliateurs. Ce dernier réglage n'influe absolument pas sur l'équilibre en amplitude, puisqu'un des côtés du condensateur  $C_0$  est relié à la masse. La réciproque est vraie: le réglage fin de l'amplitude n'influe pas sur l'équilibre en phase.

Il est à remarquer qu'à la capacité  $C_0$  s'ajoutent la capacité répartie de la bobine et la capacité du câble de liaison entre la bobine et le pont. Cette dernière capacité n'est pas négligeable puisque le câble coaxial a une vingtaine de mètres de longueur. Fort heureusement le rapport signal-sur-bruit est indépendant de  $C_0$ : on peut impunément augmenter la distance qui sépare la tête de mesure de l'électronique.

Le point de masse du pont n'est relié qu'en un point à la masse du spectromètre, à l'atténuateur de l'oscillateur. On évite ainsi la formation de boucles de masse où la tension induite pourrait être plusieurs fois plus grande que la tension à appliquer à la bobine pour obtenir un champ  $H_1$  donné.

La détection de la résonance magnétique nucléaire par la méthode du pont en  $T$  est fort commode à divers points de vue. L'appareil est moins

sensible aux vibrations mécaniques qu'une tête de résonance de type Bloch, ce qui n'est pas négligeable quand on travaille en basse fréquence. La construction de la tête de mesure est plus aisée et moins dispendieuse.

D'autre part, il est facile de produire un signal artificiel de grandeur connue et reproductible en déséquilibrant le pont soit en phase (signal artificiel de dispersion) soit en amplitude (signal artificiel d'absorption). Un tel signal est utile lors de la recherche de l'optimum du rapport signal sur bruit d'une part, lors du réglage du lock-in d'autre part. Il permet alors de déterminer avec précision l'angle de phase convenable pour l'enregistrement des courbes.

Le rapport entre la variation de la capacité, par exemple, et la grandeur du signal de dispersion correspondant, à la limite de la saturation, est le suivant

$$\frac{\Delta C}{C} = 2\pi \chi_0 \frac{H_0}{H_1}$$

en négligeant le facteur de remplissage.

On obtient ainsi, par exemple, que la variation de la capacité produisant un signal de même grandeur que les protons de l'eau, pour le même champ  $H_1 \simeq 15 \mu\text{G}$  nécessaire à atteindre la limite de la saturation, est

$$\Delta C \simeq 2 \cdot 10^{-12} \text{ F} = 2 \text{ pF}$$

L'adjonction en parallèle sur  $C_0$  d'un condensateur variable étalon sur lequel on peut apprécier des variations de capacité de 0,01 pF a permis de créer de telles variations avec une précision très suffisante.

Le corollaire fâcheux de cette possibilité d'obtenir des signaux artificiels, par variation des capacités d'accord du pont, est que de telles variations ne doivent pas se produire accidentellement. Or, comme chacun sait, les condensateurs, et particulièrement les condensateurs de bonne qualité, sont doués d'une dérive thermique pas du tout négligeable. Les condensateurs isolés au polystyrène, que nous utilisons, dérivent de 5 pF par °C. Nous aurions pu les assortir à des condensateurs à coefficient de température négatif. Il nous a paru plus simple de placer l'ensemble du pont, bobine exclue, dans un thermostat.

Ce thermostat est constitué d'un pot de cuivre de 5 kg, jouant le rôle de volant thermique, placé dans un vase Dewar dans lequel il est maintenu par de la laine de verre. Le vase Dewar est entouré d'une ceinture de cuivre sur laquelle est placée un enroulement chauffant de 20 watt environ. Cet enroulement est alimenté par l'intermédiaire d'un relais, lui même commandé par un thermomètre à mercure à contact placé dans un petit bloc de cuivre brasé sur la ceinture sus-mentionnée, dont l'intervalle enclenchement-déclenchement est de 1/40 °C.

Quant à la bobine, elle est placée à l'intérieur d'un blindage dont nous parlerons plus loin. La pièce «tête de mesure» dans laquelle est situé ce blindage est également thermostatisée, à  $1/10^{\circ}\text{C}$  près. Le chauffage est assuré par quelques ampoules électriques. Ces ampoules sont enclanchées à distance, par un relais situé dans le chalet «électronique», commandé par un thermomètre à mercure à contacts, placé à proximité du blindage.

L'instabilité thermique de l'ensemble des éléments du pont peut alors être rigoureusement négligée. Seul le câble coaxial de liaison allant de la bobine au pont produit encore une faible dérive, du fait qu'il n'est pas thermostatisé; mais les variations de température du sol dans lequel il se trouve sont assez lentes, pour que la dérive résultante soit sans importance.

### *II A. 3. Oscillateur et déphaseur*

L'énergie de radiofréquence est fournie par un oscillateur à quartz (fig. 9) dont la fréquence est de

$$\nu = 1953,8497 \pm 0,0005 \text{ c/s.}$$

Le quartz lui-même, de la maison Quarzkeramik (Stockdorf près Munich), est placé dans une enceinte thermostatisée. Il est monté entre 2 grilles d'une pentode munie d'un contrôle automatique de l'amplitude de l'oscillation. La tension alternative prélevée à l'anode est appliquée à deux étages séparateurs.

L'un de ceux-ci, dont le circuit d'anode est accordé, est suivi d'un filtre qui coupe l'harmonique 2. Le potentiomètre  $P_1$  permet le réglage fin de la tension de sortie. Celle-ci est délivrée par un atténuateur basse impédance étaloné qui permet de régler la tension à appliquer aux bornes du pont entre

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ V} \quad \text{et} \quad 5 \cdot 10^{-8} \text{ V.}$$

L'autre étage séparateur, cathodyne, fournit la tension de référence. Celle-ci est déphasée dans un pont de phase double dont l'élément essentiel est un transformateur de rapport 1:1 à 2 prises médianes. Un tel système assure un déphasage qui peut varier d'environ  $320^{\circ}$ . La plage de réglage, de  $200^{\circ}$ , a été choisie de telle façon que la tension de sortie du pont de phase ne varie pas trop. Cette tension de sortie est appliquée à un étage de contrôle automatique, qui réduit la variation d'amplitude de 15% à  $1/2\%$ . Un dernier étage délivre finalement une tension continûment variable de 0 à 30 V efficaces, superposée à 67 V continus de polarisation, tension qui sera appliquée aux grilles écrans des lampes d'hétérodynage du détecteur synchrone.



### II A. 4. Amplification

La tension de sortie du pont est appliquée à la première lampe d'amplification par l'intermédiaire d'un transformateur d'impédances  $125 \Omega - 60\,000 \Omega$ . La résistance équivalente de bruit du premier étage d'amplification devient alors négligeable devant la partie réelle de l'impédance de sortie du pont vue au travers du transformateur. Pour choisir la valeur optimum du rapport de transformation, on crée un signal artificiel d'amplitude bien reproductible selon la méthode indiquée au § II A. 2.

La tension de bruit comme celle du signal de sortie est lue sur un voltmètre électronique après amplification.

La suppression de toute mise à terre du primaire du transformateur (fig. 10) permis de réduire les courants induits dans les boucles de terre et par conséquent d'atteindre des tensions suffisamment faibles aux bornes de la bobine pour que l'on puisse déjà travailler avec des champs  $H_1$  inférieurs à  $0,1 \mu\text{G}$ .

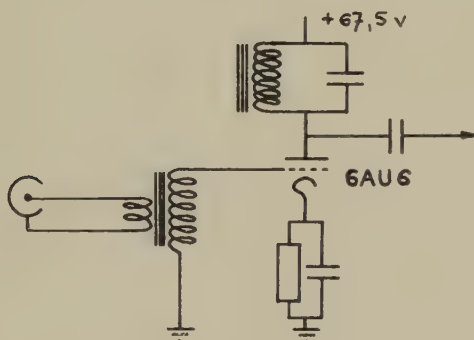


Fig. 10  
1<sup>er</sup> étage d'amplification

Le transformateur est, bien entendu, blindé en  $\mu$ -métal, pour qu'il ne capte pas de tensions parasites.

L'amplificateur lui-même, modérément sélectif ( $Q \simeq 100$ ) a un gain d'environ  $10^5$ . Sa sortie est cathodyne.

### II A. 5. Hétérodynage et enregistrement

Le signal amplifié pourrait être détecté puis enregistré. Cette méthode présenterait un grave défaut: le rapport signal-sur-bruit serait alors de l'ordre de 1 ou 2.

Aussi avons nous fait suivre l'amplificateur d'un détecteur de phase synchrone. Ce lock-in est constitué d'un détecteur de phase à balayage



*BF*, décrit par Cl. MANUS dans sa thèse<sup>6)</sup>, dont nous avons alimenté les grilles écrans des pentodes d'hétérodynage non avec une tension de modulation, mais avec la tension de référence fournie par le déphaseur qui suit l'oscillateur. Les constantes de temps d'intégration du lock-in peuvent varier de 0,5 s à 7 s. La tension continue, apparaissant entre les cathodes du dernier étage d'amplification, est appliquée à un enregistreur Varian G 10.

## *II B. Le champ magnétique*

### *II B. 1. Le champ directeur $H_0$*

Le champ magnétique terrestre fait office de champ directeur  $H_0$  pour toutes nos expériences. La raison de ce choix en est fort simple: il est seul à même d'offrir une homogénéité suffisante pour les mesures de largeurs de raies très fines auxquelles nous procédons.

Nous donnons des détails plus substantiels sur le champ terrestre dans le dernier chapitre de ce travail. Indiquons cependant que sa valeur est voisine de 0,46 G en Suisse; qu'elle présente une variation diurne de l'ordre de 500  $\mu$ G. A cette variation s'ajoutent des pulsations plus ou moins rapides qui peuvent atteindre quelques dizaines de microgauss d'amplitude et une dizaine de secondes de période.

Le gradient du champ terrestre, très faible, est de l'ordre de  $10^{-2}$   $\mu$ G/m, à condition bien entendu qu'aucune anomalie locale ne soit présente.

Disons quelques mots à ce propos des influences d'un bâtiment moderne. La déclinaison de la composante horizontale du champ terrestre n'est pas constante dans le laboratoire où le spectromètre a été construit, mais varie de plus de  $45^\circ$  sur une distance de 4 m environ. La valeur du champ total  $H_0$  est de 0,35 G dans cette pièce, alors qu'elle est de 0,37 G dans la pièce voisine et de 0,46 G à l'extérieur. Il est donc inutile de chercher à y faire un travail de haute résolution, l'inhomogénéité sur le volume de l'échantillon atteignant  $10^{-3}$  G.

C'est pourquoi, l'Institut de Physique de l'Université de Genève a fait installer, déjà pour un précédent travail<sup>1)</sup>, deux chalets dans la région de Jussy, à une dizaine de km de Genève. Ils sont situés loin de toute habitation, loin de toute ligne téléphonique, de toute voie de tramway ou de train électrique, dans une région frontière où sans doute ne circulent que peu de courants dus aux terres des centrales téléphoniques.

Ces chalets étaient d'abord placés l'un près de l'autre. Mais les pièces de fer, les transformateurs et les aimants des appareils de mesure contenus dans le chalet «électronique» distordaient trop le champ terrestre. L'éloignement du chalet «tête de mesure» à une distance de 20 m a supprimé ces effets.



Nous avons inspecté soigneusement ce dernier chalet pour en extraire toute trace de fer, et avons remplacé les vis et fiches nickelées par des pièces en laiton pur.

Chaque changement a produit une amélioration mesurable de la résolution.

Une partie de la tête de mesure à laquelle on ne pense pas, mais qui peut apporter une contribution notable à l'inhomogénéité, est le récipient qui reçoit l'échantillon de liquide. Nous avons dû bannir tout récipient de verre ordinaire dont les impuretés (par exemple le fer et ses oxydes), point toujours présentes, peuvent être fort gênantes et produire une inhomogénéité de l'ordre de  $10 \mu\text{G}$ . Le verre Pyrex semble être d'un emploi beaucoup plus sûr, de ce point de vue.

La thermostatisation de la tête de mesure est assurée par des ampoules d'éclairage qui ne contiennent que quelques milligrammes de nickeline par ampoule et qui par ailleurs ne rayonnent qu'un champ alternatif, dont l'effet, mesuré, est absolument négligeable.

Nous nous sommes laissés guider dans toute cette recherche d'homogénéité par la règle donnée par CHAPMAN et BARTELS<sup>7)</sup>: «Une variation de  $H_0$  de  $10 \mu\text{G}$  peut être produite par 1 g de fer placé à 1 m, ou par 1 kg de fer placé à 10 m, ...»

Le champ d'appoint, destiné à compenser la variation diurne du champ terrestre, est fourni par un des groupes d'enroulements du système à 4 bobines construits par J. M. ROCARD<sup>1)</sup>. Sa valeur devrait être ajustée l'an dernier entre  $-250$  et  $+250 \mu\text{G}$ . L'inhomogénéité qu'il produisait était donc parfaitement négligeable ( $\sim 0,1 \mu\text{G}$ ).

## *IIB. 2. Le balayage en champ*

Le système de bobines cité ci-dessus comporte un autre groupe d'enroulements auquel nous avons appliqué une tension variable linéairement pour créer le champ  $\delta H$  qui permet de traverser la résonance. Vu la valeur de la constante du bobinage,  $3,31 \mu\text{G}/\mu\text{A}$ , les intensités de courant nécessaires à la création du champ de balayage sont suffisamment faibles pour que leur production ne présente pas de difficulté. Deux systèmes ont été utilisés qui sont décrits ci-dessous:

a) Alimentons le groupe d'enroulements ci-dessus nommé, dont la constante est  $k \cong 3,3 \text{ G/A}$ , au moyen de 2 générateurs à courant continu, l'un étant un condensateur  $C$  primitivement chargé à la tension  $U_0$  et débitant dans  $r$  au travers d'une résistance  $R$ , l'autre étant une pile créant dans  $r$  un contre-courant constant, réglable au moyen de  $R'$  et permettant ainsi de placer le zéro de balayage en un point arbitrairement choisi (fig. 11).

Soit une raie de résonance de largeur  $\Delta H = 1/\gamma T$  à examiner, sur une largeur totale  $n \cdot \Delta H$ , la largeur de raie  $\Delta H$  étant balayée en un temps  $k' \cdot T$  assurant un passage lent ( $k' > 1$ ). Soit  $l$  l'erreur tolérée due à la non linéarité du balayage, exprimée en % de  $\Delta H$ .

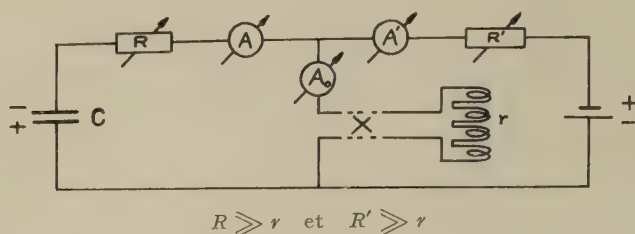


Fig. 11

Balayeur par décharge de condensateurs

On démontre que la tension minimum nécessaire à laquelle il faut charger  $C$  au début du balayage est

$$U_0 = \frac{k'}{64 l^2 \cdot k \cdot C \cdot \gamma}$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique. Cette valeur ne dépend pas du temps de relaxation: si la raie est étroite (en champ), il faut produire un faible courant, variable pendant un temps long; l'inverse est vrai si la raie est large; en d'autres termes le produit courant  $\times$  temps est constant et  $U_0$ , proportionnel à ce produit est constant lui aussi.

La résistance  $R$  sera déterminée par le temps de relaxation  $T$  et égale à

$$R_0 = \frac{k' T}{8 l C}$$

La tension  $U_0$  permet de balayer commodément  $\Delta H/10 l$ . Il faut alors prendre la précaution d'inscrire des repères tous les  $\Delta H$ , lors de l'enregistrement, par lecture d'un galvanomètre  $A_0$ , afin de pouvoir interpoler linéairement entre ces points.

Si la tension appliquée est  $U^* = \alpha^2 \cdot U_0$  est si  $R^* = \alpha \cdot R_0$ , la linéarité est conservée sur  $\alpha \cdot \Delta H$  et le balayage total peut atteindre

$$\alpha \cdot \frac{\Delta H}{10 l}$$

Nous disposons d'une batterie de condensateurs de  $260 \mu F$ , de 500 V de tension de service, monté selon le schéma proposé ci-dessus. Le choix

de la tension  $U^*$  et de la résistance  $R^*$  offre de nombreuses possibilités de balayage. Par exemple si l'on se contente d'une non-linéarité de 2%, on peut balayer une largeur totale de  $10 \Delta H$ , sans avoir besoin de marquer aucun point intermédiaire, la largeur  $\Delta H$  étant parcourus en un temps égal au triple du temps de relaxation (passage lent).

b) Diverses fabriques d'électronique fournissent des oscillateurs du type générateur de fonctions aux bornes desquels on peut prélever une tension variable de façon très linéaire; la tension «en dents triangulaires» a une période réglable de  $10^{-3}$  s à  $10^{+2}$  s. Cette deuxième limite ne nous suffisant pas pour la dernière partie de nos expériences, nous avons modifié l'appareil en lui adjoignant une capacité extérieure, faisant passer la valeur maximum de la période à 3200 secondes. La variation de champ obtenue avec cet appareil a été relevée par le magnétomètre enregistreur que nous décrivons plus loin; elle est visible à la figure 23.

## *II C. Tests du spectromètre*

### *IIC. 1. Sensibilité*

La sensibilité d'un spectromètre dépend essentiellement du rapport signal-sur-bruit.

Le bruit que nous avons observé a plusieurs origines. Il y a d'abord le bruit thermique dont nous avons parlé au chapitre précédent (I.4). Le bruit du pont est pratiquement seul visible, celui venant du premier étage d'amplification, étant, comme nous l'avons dit (II A. 4) rendu négligeable grâce à un transformateur d'adaptation.

A ce bruit thermique s'ajoute un bruit venu de l'extérieur, par induction électromagnétique dans la bobine, qui constitue malheureusement une excellente antenne. La tête de mesure est bien placée dans un blindage. Celui-ci est fait de 2 feuilles de cuivre de 0,5 mm d'épaisseur, plaquées intérieurement et extérieurement sur du bois. Mais on sait bien que l'efficacité d'un blindage diminue avec la fréquence! Le bruit extérieur induit atteint à certains moments une amplitude 4 à 5 fois plus grande que celle du bruit thermique.

La ligne aérienne 950 V triphasée, qui passe à proximité du laboratoire, crée un champ alternatif tournant, qui nous a longuement gêné. Le remplacement des 4 fils espacés par un câble compact a fortement réduit l'intensité de ce champ. L'orientation subséquente de la bobine, parallèlement à cette ligne, qui est fort heureusement perpendiculaire à la direction de  $H_0$ , a permis d'annuler totalement la tension induite par le réseau, dont l'harmonique 39 ( $\sim 1950$  c/s) était situé bien près de notre fréquence de travail.

Le rapport signal-sur-bruit optimum observé, pour une concentration en hydrogène de  $0,1 \text{ kg/dm}^3$  et pour la limite de la saturation en  $H_1$ , est de 150, la constante de temps du lock-in étant voisine de 7 s. Encore faut-il que  $T_2 \simeq T_1$ . Il correspond de façon satisfaisante à la valeur théorique.

Les dérives, dues l'une au lock-in, l'autre aux variantes lentes de température dont nous avons déjà parlé, sont très faibles, au maximum de l'ordre de  $1/6$  du signal par heure de fonctionnement.

### IIC. 2. Pouvoir de résolution

La limite du *pouvoir de résolution* (voir introduction) peut être estimée à  $0,1 \mu\text{G}$ : en effet l'inhomogénéité du système de bobines sur le volume de l'échantillon est de l'ordre de  $10^{-4}$  ce qui, pour un champ d'appoint diurne de  $500 \mu\text{G}$  conduit à  $0,05 \mu\text{G}$ .

La plus petite largeur de raie que nous ayons obtenue, celle du benzène est égale à  $2,4 \mu\text{G} \pm 0,5 \mu\text{G}$ . Si l'on tient compte de la relation  $T_2 \ll T_1$  on trouve en utilisant la valeur moyenne publiée de  $T_1 \simeq 18 \text{ s}$ , une limite inférieure de la largeur de raie du benzène voisine de  $2,1 \mu\text{G}$ . C'est dire que l'élargissement de la raie du benzène, s'il y en a un, dû à l'inhomogénéité du champ  $H_0$ , est bien faible et bien de l'ordre de grandeur indiqué.

Les fluctuations rapides du champ magnétique terrestre (cf. fig. 21) rendent toutefois l'accès de cette limite de  $0,1 \mu\text{G}$  assez illusoire. Ces fluctuations dont l'amplitude peut atteindre quelques dizaines de  $\mu\text{G}$  et dont la période est de l'ordre de 10 secondes sont responsables d'une non uniformité du balayage qui se traduit comme un bruit supplémentaire. Ce «bruit de champ» se distingue du bruit thermique en ce qu'il est d'autant plus gênant que la raie à examiner est fine.

L'erreur relative introduite par ce bruit est inversement proportionnelle à la largeur de raie mesurée, lorsque les conditions géomagnétiques sont semblables; en d'autres termes l'erreur absolue est constante, comme le montre le tableau ci-dessous

<i>Substance</i>	<i>Largeur de raie <math>\Delta H_{(0)}</math></i>
pentane	$12 \pm 2 \mu\text{G}$
cis-décaline	$41 \pm 2 \mu\text{G}$
cétane	$85 \pm 2 \mu\text{G}$

Il arrive parfois que le champ  $H_0$  soit très stable pendant quelques minutes et permette des mesures fort précises. Le groupe des valeurs ci-dessous de largeurs expérimentales de la raie de la décaline a été relevé en 15 minutes ( $H_1 \simeq 32 \mu\text{G}$ ).

<i>Passage N°</i>	<i>Largeur expérimentale <math>\Delta H</math></i>
1 aller	51,4 $\mu\text{G}$
1 retour	51,2 $\mu\text{G}$
2 aller	51,5 $\mu\text{G}$
2 retour	51,2 $\mu\text{G}$
3 aller	51,2 $\mu\text{G}$

### *IIC. 3. Etalonnage du champ de radiofréquence $H_1$*

La détermination du rapport existant entre la tension appliquée aux bornes du pont et le champ de radiofréquence  $H_1$  a été faite expérimentalement de 2 façons différentes:

a) On utilise la méthode donnée par ROCARD<sup>1)</sup>, p. 420, méthode que nous ne redécrivons pas. On obtient ainsi environ 1,1  $\mu\text{V}/\mu\text{G}$  (à 10%).

b) Pour la détermination de  $T_2$  de chaque substance examinée, le graphique  $(\Delta H)^2 = f(H_1^2)$  a été tracé,  $H_1$  étant d'abord reporté en unités de la graduation de l'atténuateur (cf. III. 1; 3<sup>e</sup> méth.).

Or, la pente de la droite ainsi obtenue permet de calculer immédiatement la correspondance entre ces unités et la valeur de  $H_1$  (cette pente serait égale à  $T_1/T_2 \simeq 1$  pour de vrais liquides si  $H_1$  était reporté directement en unités de champ). Nous avons fait cette mesure pour plusieurs déterminations de  $T_2$  et avons trouvé 1,04  $\mu\text{V}/\mu\text{G}$ , résultat satisfaisant à l'approximation  $T_1/T_2 = 1$  près.

## **III. Résultats**

### *III. 1. Largeur de raie et temps de relaxation $T_2$*

Nous avons rappelé (I.2) que la largeur  $\Delta H$  a pour valeur

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad \text{III. 1. (1)}$$

Cette relation n'est correcte que si les hypothèses qui sont à la base du calcul de  $\chi'$  et  $\chi''$  sont respectées, à savoir en particulier l'existence d'un temps de relaxation  $T_2$  unique, caractéristique d'un amortissement exponentiel. De plus il doit s'agir d'un vrai liquide pour lequel l'agitation thermique est beaucoup plus rapide que le mouvement des spins sous l'influence du champ de radiofréquence, c'est-à-dire

$$\tau_c \ll \frac{1}{\omega_0}$$



où  $\tau_c$  est le temps de corrélation qui est une mesure de la rapidité à laquelle s'effectue le mouvement brownien.

La mesure de la largeur de raie  $\Delta H_{(0)}$  et par là-même la connaissance du temps de relaxation  $T_2$  peut être troublée par diverses causes.

a) Lorsque le champ directeur n'est pas parfaitement homogène, les protons résonnent non pour une valeur  $\delta H = 0$  unique mais pour les diverses valeurs de  $\delta H$  qui amènent le champ à la valeur  $H_0$  requise. La raie est ainsi élargie. Nous avons déjà indiqué (II C. 2) que l'inhomogénéité  $\Delta H'$  du champ n'a joué qu'un rôle négligeable dans les mesures faites.

b) BRUCE *et al.*<sup>8)</sup> ont calculé l'élargissement dû à la portion d'énergie perdue, transmise par les noyaux à la bobine de réception (*radiation damping*). Cet élargissement vaut  $\Delta H'' = 2\pi\eta M_0 Q$  et est de l'ordre de  $0,05 \mu\text{G}$  dans notre cas, ce qui est parfaitement négligeable. Nous l'avons vérifié en mesurant les largeurs de raies données par des échantillons de petites dimensions ( $\eta \ll 1$ ).

c) La présence d'ions ou de molécules paramagnétiques dans la solution produit également un élargissement de la raie. C'est en particulier ce qui se passe si la substance contient de l'oxygène dissous. GIULOTTO<sup>9)</sup> a déterminé que l'élargissement  $\Delta H'''$  ainsi produit est de l'ordre de  $3\mu\text{G}$  pour de l'eau normalement saturée en  $\text{O}_2$ . Il a donc été nécessaire de dégazer par fusion ou ébullition sous vide toutes les substances dont la largeur de raie est de l'ordre de  $30 \mu\text{G}$  et moins.

d) Un effet de self diffusion<sup>10)</sup> produisant un élargissement

$$\Delta H^{\text{IV}} = \sqrt[3]{\frac{D G^2}{12 \gamma}}$$

$D$  constante de self diffusion

est parfois gênant dans des champs inhomogènes présentant un gradient  $G$ ; cet élargissement est parfaitement négligeable pour nous

$$(\Delta H^{\text{IV}} \sim 10^{-3} \mu\text{G}).$$

La mesure de la largeur de raie se fait habituellement en soumettant l'échantillon à un champ  $H_1$  très petit de façon à ce que

$$\Delta H \simeq \Delta H_{(0)} \equiv \frac{1}{\gamma T_2}.$$

Cette mesure n'est précise que si le rapport signal/bruit est suffisant pour pouvoir travailler très en-dessous de la saturation. Nous n'avons pas pu procéder ainsi et avons été obligés de tenir compte de l'élargissement dû au champ de radiofréquence.



Trois méthodes ont été utilisées:

1. On tient compte de la valeur de  $H_1$  en calculant approximativement  $\Delta H_{(0)}$ , par

$$\Delta H_{(0)}^2 = \Delta H^2 - H_1^2$$

ce qui n'est vrai que pour  $T_1 \simeq T_2$ .

On obtient par exemple  $\Delta H_{(0)} = 2,5 \mu\text{G}$  pour le benzène.

2. On enregistre, pour une valeur donnée de  $H_1$ , une courbe d'absorption et une courbe de dispersion. Pour un écart  $\delta H$  du centre de la résonance le rapport des amplitudes de  $u$  et  $v$  vaut

$$\frac{u}{v} = \frac{\delta H}{\Delta H_{(0)}}$$

La courbe de  $u/v$  en fonction de  $\delta H$  est donc une droite de pente  $1/\Delta H_{(0)}$ . Appliquée aux courbes de la figure 3, cette méthode donne  $\Delta H_{(0)} \cong 40 \mu\text{G}$  pour la décaline (fig. 12). Remarquons que cette méthode ne nécessite pas d'étalonnage du champ de radiofréquence.

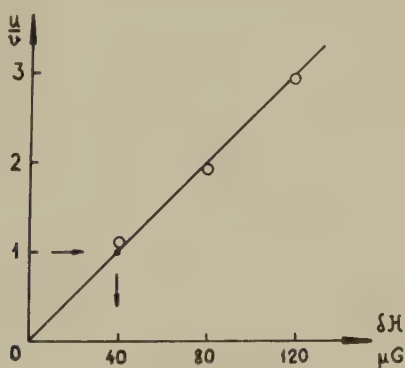


Fig. 12

Détermination de  $\Delta H_{(0)}$  pour la décaline

3. On utilise la relation III. 1. (1) en traçant la courbe

$$(\Delta H)^2 = \frac{T_1}{T_2} \cdot H_1^2 + \Delta H_{(0)}^2$$

L'ordonnée à l'origine de la droite  $\Delta H^2$  en fonction de  $H_1^2$  donne la valeur  $\Delta H_{(0)}^2$ . Il n'est pas nécessaire que le champ  $H_1$  soit étalonné: on peut porter en abscisses le carré de la tension appliquée au pont au lieu de  $H_1^2$ . On obtient par exemple  $\Delta H_{(0)} = 2,4 \mu\text{G}$  pour le benzène.

Les valeurs rassemblées dans le tableau 1 ont été établies après de nombreux enregistrements dont on a tiré des moyennes soigneuses; nous avons dit (II C. 1) l'influence des fluctuations du champ terrestre sur la précision des mesures.

Les valeurs indiquées pour le pentane et le cyclohexane sont probablement trop élevées, les substances n'ayant pas été dégazées. La tétraline n'a pas été désoxygénée, car elle est réductrice: elle donne spontanément un hydroperoxyde.

Tableau 1

Substance			$\Delta H_{(0)}$	
Benzène		$C_6H_6$	$2,4 \pm 0,5 \mu G$	} $t = 20^\circ C$
Pentane	*	$C_5H_{12}$	$12 \pm 2 \mu G$	
Eau		$H_2O$	$14 \pm 2 \mu G$	
Eau		$H_2O$	$17 \pm 1 \mu G$	} $t = 10^\circ C$
Tétraline		$C_{10}H_{12}$	$21 \pm 2 \mu G$	
Cyclohexane	*	$C_6H_{12}$	$25,5 \pm 1 \mu G$	} $t = 20^\circ C$
cis-Décaline		$C_{10}H_{18}$	$41 \pm 2 \mu G$	
Cétane		$C_{16}H_{34}$	$85 \pm 2 \mu G$	
Nitrométhane raie centrale		$CH_3NO_2$	$130 \pm 4 \mu G$	
Squalane		$C_{30}H_{54}$	$\sim 980 \mu G$	

La connaissance de la largeur de raie permet de trouver immédiatement le temps de relaxation  $T_2$  correspondant.



Fig. 13

Benzène: dispersion:  $H_1 \cong 1,5 \mu G$

La prévision théorique du temps de relaxation  $T_2$  est délicate, des hypothèses simplificatrices devant être faites au départ. Elle a été effectuée pour deux des substances que nous avons étudiées:

a) l'eau, par BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND<sup>11)</sup>, qui obtiennent

$$T_2 \simeq 3,0 \text{ s } **);$$

\*) Voir la remarque dans le texte.

\*\*) D'autres auteurs, modifiant quelque peu le modèle théorique utilisé, arrivent à  $T_2 \sim 2,2 \text{ s}$ . C'est pourquoi il faut considérer ces valeurs théoriques comme une approximation.

b) le benzène, par GIULOTTO<sup>9)</sup> qui évalue  $T_1$  à environ 6 secondes ce qui conduit à une valeur de  $T_2$  voisine de

$$T_2 \simeq 5 \text{ s.}$$

Les temps de relaxation de ces mêmes substances ont été mesurés récemment par plusieurs chercheurs. Nous en donnons les valeurs dans le tableau 2. Tous les résultats ne coïncident pas entre eux; les écarts ne sont toutefois pas grands (sauf dans un cas pour le benzène) et pourraient être dûs à des différences dans la préparation des échantillons. Il nous semble en tout cas hasardeux de donner une autre explication tant que l'on ne possède pas plus de résultats expérimentaux mieux comparables au point de vue de la méthode et de l'intensité du champ appliqué.

### III. 2. Formes de raies

#### Introduction

Le spectromètre que nous avons décrit est capable de restituer des raies dont la largeur, et par conséquent la forme dépendent de la substance étudiée seulement, l'élargissement expérimental étant négligeable.

Aussi avons nous cherché à relever des formes de courbes et à déceler des écarts à la forme de Lorentz, qui est de règle pour les liquides usuels, auxquels on applique le formalisme de Bloch. Nous avons choisi pour cela des substances dans lesquelles le mouvement brownien doit être perturbé par la non sphéricité des molécules. Les mouvements de rotation de celles-ci, en particulier, doivent présenter une anisotropie d'autant plus grande que la molécule est plus longue.

Avant de donner les résultats auxquels nous sommes arrivés, indiquons quels sont les écarts que nous pouvons attendre. Un liquide quelconque doit donner une courbe située entre celle de Lorentz (vrais liquides) et celle de Gauss (réseau rigide). L'écart maximum entre ces deux courbes est de 5% de leur amplitude dans l'intervalle  $-\Delta H$  à  $+\Delta H$ , où  $\Delta H$  est la demi-largeur à mi-hauteur. Il est donc bien faible pour pouvoir être décelé de façon sûre. Par contre à  $\pm 1,7 \Delta H$  déjà, l'amplitude de la courbe de Gauss n'est plus que le 50% de celle de la courbe de Lorentz. C'est donc sur les queues de courbe que la recherche doit porter; ceci explique pourquoi nous avons pris tant de soin à réduire les dérives, fort gênantes dans cette détection. Pour cette raison, nous avons souvent préféré l'intégration visuelle à l'intégration électronique.

Les corps qui sont les plus aptes à donner des écarts sensibles sont ceux dont les molécules sont en forme de disques plat ou de chaîne longue. Le benzène et certains de ses dérivés entrent dans la première catégorie, les hydrocarbures non ramifiés dans la seconde.

Tableau 2

Chercheur et référence	G. MEIGOOM et D. GILL Rev. Sc. Inst. 29, 688 (1958)	L. GIULOTTO et G. LANZI Arch. Sci. 7 <sup>e</sup> Coll. Ampère 11, 250 (1958)	G. HOCH- STRASSER Arch. Sci. 8 <sup>e</sup> Coll. Ampère 12, 132 (1959)	I. SOLOMCN Arch. Sci. 8 <sup>e</sup> Coll. Ampère 12, 164 et J. Phys. Rad. 20, 786 (1959)	G. POWLES et C. CUTLER 8 <sup>e</sup> Coll. Ampère 12, 135 et Nature 84, 1123 (1959)	G. BONERA L. CHIODI, L. GIULOTTO et G. LANZI Il nuovo Cimento 14, 119 (1959)
Méthode . . . . .	échos de spins	arrêt d'un passage rapide adiabatique	passage lent	échos de spins rotatoires	échos de spins	arrêt d'un passage rapide adiabatique
Champ $H_0$ . . . . .	7000 G	champ élevé	0,45 G	2000 G et 6500 G	0,75 G	champ élevé
Température . . . . .	?	22°	20°	24°	25°	20°
Eau, $T_2$ en sec . . . . .	~ 2,7	2,8	$2,7 \pm 0,2$	$2,65 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,3$	3,1
id., valeur corrigée pour 25°	—	<b>3,1</b>	<b>3,0</b>	<b>2,65</b>	<b>2,7</b>	<b>3,4</b>
Benzène, $T_2$ en sec . . .	~ 10	—	$16 \pm 3$	$18,5 \pm 1,5$	$11 \pm 1$	—
id., valeur corrigée pour 25°	—	—	<b>17</b>	<b>18,5</b>	<b>11</b>	—

## Résultats

0) Eau ( $H_2O$ ). Des mesures préliminaires effectuées sur l'eau nous ont montré (fig. 14) que la raie est rigoureusement lorentzienne non seulement au centre, mais assez loin dans les ailes de courbe.

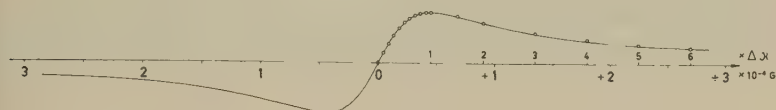


Fig. 14

Eau: dispersion: — courbe expérim. o points théoriques (Lorentz):  $H_1 \simeq 45 \mu G$

Ce résultat n'est pas étonnant, la molécule n'étant que relativement peu dissymétrique.

1a) *Benzène* ( $C_6H_6$ ). Le benzène serait fort intéressant à étudier, le rapport «diamètre/épaisseur» de la molécule étant voisin de 2,5. Les variations rapides du champ terrestre excluent toutefois toute possibilité de relevé précis de la forme d'une raie aussi fine que celle de ce produit (cf. fig. 13). Nous indiquons en conclusion quels moyens nous pensons utiliser pour tourner cette difficulté.

1b) *Tétraline* ( $C_{10}H_{12}$ ). Le choix du naphthalène serait au moins aussi judicieux que celui du benzène, si ce corps n'était solide. Mais ses dérivés hydrogénés sont liquides; il est vrai qu'ils n'ont pas un caractère aussi marqué de molécules plates. La tétraline (tétrahydronaphtalène) qui est obtenue par hydrogénation d'un des cycles benzéniques du naphthalène a l'avantage de ne pas nécessiter de dégazage parce que très réductrice.

La figure 15 montre la forme des courbes d'absorption pour diverses valeurs de champ  $H_1$ . La faible valeur de la largeur de raie ( $\sim 20 \mu G$ ), comparée aux fluctuations du champ terrestre nous a obligé à effectuer, pour chaque valeur de  $H_1$ , une vingtaine d'enregistrements, puis à choisir parmi ceux-ci ceux qui présentaient le plus de régularité et à en tracer la valeur moyenne. Il serait incorrect cependant, malgré ces précautions, de donner une analyse mathématique de ces courbes.

Pour  $H_1$  voisin de la saturation ( $H_1 \simeq \Delta H_{(0)}$ ) la courbe est lorentzienne. Par contre si  $H_1$  est plus faible, la courbe s'éloigne de celle de Lorentz et semble se rapprocher de celle de Gauss, sans cependant s'y identifier.

1c) *Décaldène* ( $C_{10}H_{18}$ ) (Décahydronaphtalène). Naphthalène complètement hydrogéné, la décaldène présente 2 isomères dont nous n'avons examiné que la forme cis-. Malgré un rapport d'environ 1,75 entre les dimensions extrêmes (comme pour la tétraline), nous n'avons relevé aucun écart à la forme de Lorentz (fig. 3).

2a) *Cétane* ( $C_{16}H_{34}$ ) (*n*-hexadécane). La quantité insuffisante de cétane que nous avons à disposition ne nous a pas permis d'obtenir une courbe publiable. Nous pouvons, cependant, affirmer d'une part qu'elle est plus proche de celle de Gauss que de celle de Lorentz, d'autre part que le rapport des temps de relaxation  $T_1/T_2$  est supérieur à l'unité, étant donné que l'amplitude du signal à la limite de la saturation, proportionnel à  $\sqrt{T_2/T_1}$ , est plus faible que prévu.

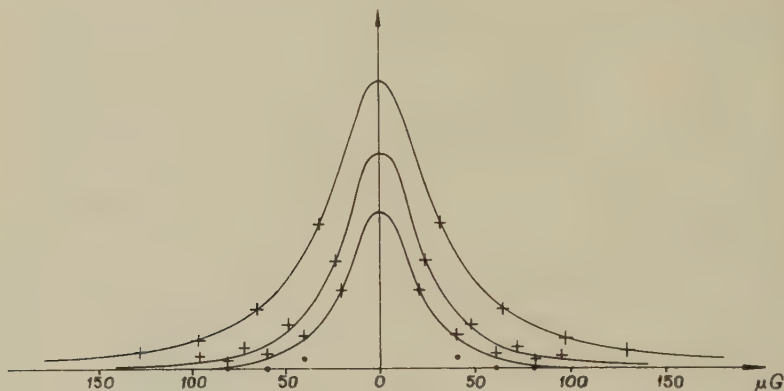


Fig. 15

Tétraline: absorption:  $H_1 = 6,5 \mu G, 12 \mu G$  et  $23 \mu G$

— courbes expérimentales + points théoriques (Lorentz) pour  $n \cdot \Delta H$   
 • points théoriques (Gauss) pour  $n \cdot \Delta H$  (pour  $H_1 = 6,5 \mu G$  seulement)

2b) *Squalane* ( $C_{30}H_{62}$ ) (hexaméthyltétracosane).

Cette substance ayant été étudiée beaucoup plus à fond, nous lui consacrons le prochain paragraphe.

### III.3. Forme de la raie du squalane

Le squalane\*) est un liquide qui a la viscosité d'une huile légère alors que le *n*-tétracosane, dont il dérive, est solide à la température ambiante.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente des caractéristiques intéressantes:

1. La raie est très large:  $\Delta H_{(0)} \sim 10^{-3}$  G. Cette valeur est à comparer avec la largeur obtenue pour les liquides habituels  $\sim 10^{-5}$  G, pour le cétane  $\sim 10^{-4}$  G, pour les cristaux liquides  $\sim 10^{-1}$  G<sup>20</sup>) et les solides  $\sim 1$  G.

\*) Cette substance, ainsi que le cétane, a été obligeamment mise à notre disposition par l'Institut français du Pétrole (Paris).



2. L'amplitude de la raie d'absorption est maximum pour  $H_1 \sim 0,5 \times 10^{-3}$  G et est plusieurs fois plus faible que celle que donne un liquide usuel (eau par exemple) à la limite de la saturation. Il est donc probable que le rapport  $T_1/T_2$ , pour autant qu'on ose encore parler d'un tel rapport, est très différent de un.

3. On remarque, dans le relevé de courbe fait de façon précise (fig. 16) que celle-ci se situe très près de la courbe de Gauss et que ses ailes, comme celle de cette dernière, tendent rapidement vers zéro. Il n'est donc pas possible de l'interpréter comme une somme de courbes de Lorentz.

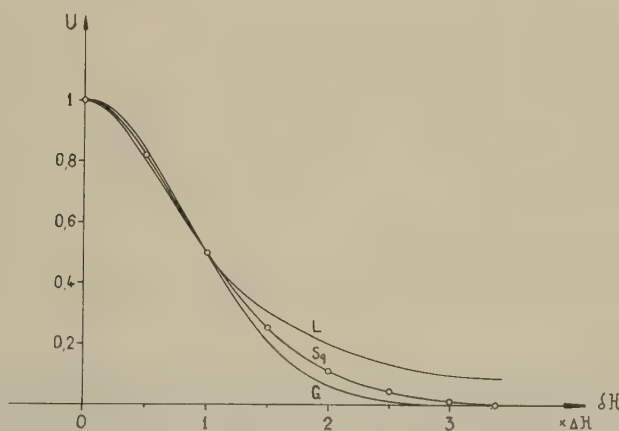


Fig. 16

Squalane: absorption

Sq courbe expérimentale; G courbe de Gauss; L courbe de Lorentz

Les ordonnées de la courbe expérimentale moyenne étant précises à 0,01 près, nous avons pu les utiliser pour tracer.

$$\log U = f(\delta H)^2$$

Cette dernière courbe (fig. 17), composée de 2 segments de droite, suggère immédiatement de représenter  $U(\delta H)$  par une somme de 2 courbes de Gauss:

$$U = k \left\{ \frac{A}{\sqrt{2\pi}a} e^{-(\delta H)^2/2a^2} + \frac{B}{\sqrt{2\pi}b} e^{-(\delta H)^2/2b^2} \right\}$$

où  $a^2$  et  $b^2$  sont les *seconds moments* des 2 courbes, et  $A$  et  $B$  les nombres de protons qui donnent naissance aux raies de seconds moments  $a^2$  et  $b^2$ , respectivement.

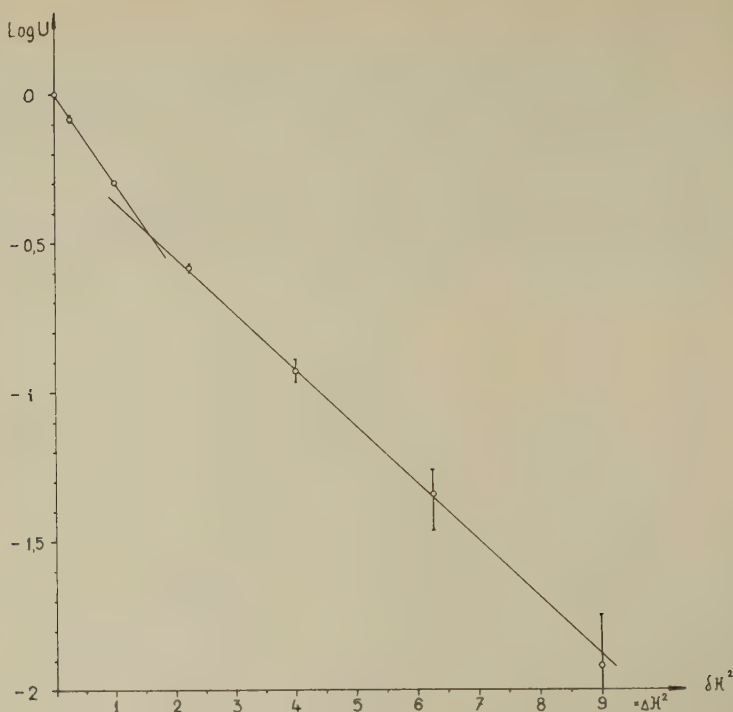


Fig. 17

Squalane: absorption:  $\log U = f(\delta H)^2$ 

Les coefficients  $A$  et  $B$  doivent être normalisés en tenant compte que la molécule contient 62 protons

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{A}{\sqrt{2\pi}a} e^{-(\delta H)^2/2a^2} + \frac{B}{\sqrt{2\pi}b} e^{-(\delta H)^2/2b^2} \right) d\delta H = 62$$

Le calcul donne

$$A \cong 49_3 \text{ protons}$$

$$B \cong 12_7 \text{ protons}$$

$$a \sim 1,05 \cdot 10^{-3} G$$

$$b \sim 0,54 \cdot 10^{-3} G. \quad *)$$

La courbe ainsi définie analytiquement passe à mieux que 0,005 près de tous les points expérimentaux.

\*) La précision sur le rapport  $a/b$  est l'ordre de 1% quoique les quantités  $a$  et  $b$  ne soient pas déterminées à cette précision en valeur absolue.

Avant d'essayer d'interpréter ces résultats, il faut faire deux remarques:

1. Les 62 protons de la molécule ne sont pas tous équivalents. Ils se divisent en 12 protons appartenant aux 4 groupes méthyls  $\gamma$  d'extrémités, 12 protons des 4 groupes méthyls  $\beta$  fixés latéralement et 38 protons de la chaîne principale (6 protons  $-\text{CH}-$  et 32 protons  $-\text{CH}_2-$ ). Ces protons ne peuvent se distinguer les uns des autres par un «shift» chimique, puisque le champ directeur  $H_0$  est très faible.

2. Les racines carrées  $a$  et  $b$  des seconds moments sont à peu près dans le rapport 2 à 1.

Aussi proposons-nous l'explication provisoire suivante:

1. Les molécules étant très longues s'agglomèrent en «essaims» (swarms de STEWART<sup>21</sup>) en «domaines cybotactiques» comprenant un nombre de molécules de l'ordre de  $10^3$ . A l'intérieur de ces domaines les molécules sont parallèles les unes aux autres.

Le mouvement brownien se réduit au mouvement des domaines les uns par rapport aux autres. Ce mouvement étant beaucoup plus lent le rétrécissement par mouvement est beaucoup plus faible que pour un «vrai» liquide. On a affaire, en quelque sorte, à des microcristaux animés de mouvements relatifs. Ceci explique l'apparence gaussienne de la raie.

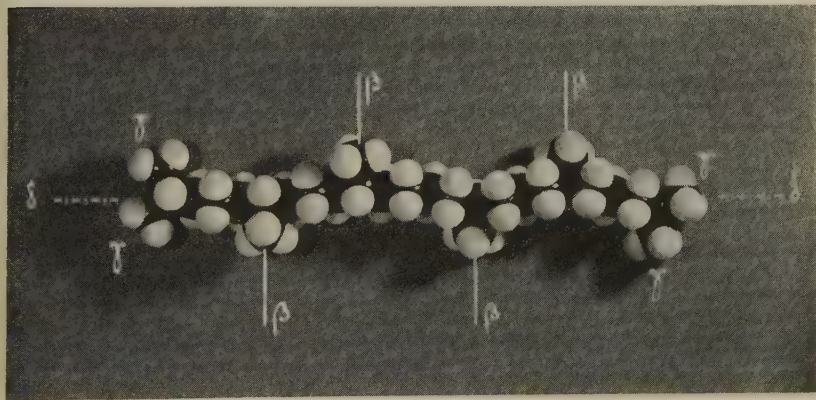


Fig. 18  
Squalane  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$

2. La raie «B» produite par la résonance d'un nombre de protons voisins de 12 ( $B \cong 12,7$ ) doit être attribuée à l'un des ensembles de 4 groupes méthyls  $\beta$  ou  $\gamma$ , et la raie «A» au reste des protons de la molécule.

3. La valeur de  $b$  voisine de  $1/2 a$  incite à penser que le groupe B est composé de 4 groupes méthyls animés d'un mouvement de rotation au-

tour des axes C-CH<sub>3</sub>. En effet, GUTOWSKY et PAKE<sup>21b)</sup> ont montré que la rotation des groupes méthyls appartenant aux molécules d'une substance en poudre, rotation autour des axes C-CH<sub>3</sub> répartis statistiquement dans toutes les directions, réduit le second moment de la raie d'un facteur 4 et donc sa racine d'un facteur 2.

4. Il y a lieu d'attribuer cette raie «B» aux groupes méthyls  $\beta$  latéraux. Cette attribution est impérative, si la molécule est animée d'un mouvement général de rotation le long de son grand axe  $\delta$ . En effet, la rotation des groupes méthyls  $\beta$  autour de leurs axes C-CH<sub>3</sub> combinée avec une rotation générale de la molécule autour de  $\delta$  aurait pour effet d'amincir la raie «B» d'un facteur 2 environ. Par contre, la rotation des groupes méthyls  $\gamma$  autour de leurs axes C-CH<sub>3</sub>, combinée avec une même rotation générale, produirait un rétrécissement de la raie – créée par les protons de ces groupes – 9 fois plus important (facteur 18 env.).

Le facteur de réduction de la racine carrée du second moment par deux rotations indépendantes autour d'axes différents est en effet égal à

$$\frac{2}{|3 \cos^2 \alpha - 1|} \quad (21 \text{ ter})$$

où  $\alpha$  est l'angle des 2 directions des axes de rotation, très voisin de 90° pour les groupes  $\beta$  et de 57° pour les groupes  $\gamma$ .

Si, par contre, la molécule ne tourne pas le long de son grand axe, cette attribution n'est plus impérative. Cependant les groupes  $\beta$  sont assez éloignés des protons voisins; ceux-ci sont disposés assez régulièrement. La rotation des groupes  $\beta$  autour de leur axe C-CH<sub>3</sub> est donc plausible. Par contre, les groupes  $\gamma$  «s'engrènent» deux à deux; les distances interatomiques des protons sont faibles. La rotation des groupes  $\gamma$  autour de leur axe C-CH<sub>3</sub> est moins probable.

HERZBERG<sup>21a)</sup> indique que la barrière de potentiel qui empêche la rotation des groupes méthyls dans (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> est de 8000 cal/mole; cette barrière est beaucoup plus élevée que pour tous les autres composés méthylés (par exemple CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, etc.).

On trouve dans cette valeur exceptionnellement grande une confirmation de la supposition que les groupes méthyls  $\gamma$  du squalane ne tournent pas.

Cette interprétation mérite d'être confirmée par des calculs théoriques beaucoup plus approfondis et par des contre-expériences portant, en particulier, sur des chaînes sans groupe méthyl et sur la modification des formes de raies en fonction de la température.

Si elle se révélait exacte, nous disposerions là d'un moyen d'étude de la structure des chaînes longues permettant par exemple de déterminer le nombre de groupes méthyls fixés sur la chaîne principale d'un hydrocarbure.

La contre-interprétation la plus acceptable, nous semble-t-il, est celle qui suppose la présence de 2 isomères à temps de relaxation différents. Ces deux isomères donneraient naissance aux raies «A» et «B». Toutefois, les positions possibles des groupes  $\text{CH}_3$  latéraux le long de la chaîne sont en nombre tel, que plusieurs isomères (4 au moins) doivent pouvoir exister. Aussi, nous semble-t-il peu probable que le squalane dont nous disposons ne contienne que 2 de ces isomères et les contienne justement dans le rapport de  $13 \pm 1$  à  $49 \pm 1$ .

#### IV. Mesure du champ magnétique terrestre

##### *IVA. Introduction*

##### *IVA.1. Le champ magnétique terrestre*

Sans vouloir entrer dans trop de détails, que l'on trouvera dans la littérature spécialisée<sup>7)</sup>, nous indiquerons cependant, en tête de ce chapitre, quels sont les éléments essentiels du champ terrestre et de ses variations.

Le champ magnétique terrestre, dont la cause et l'origine sont mal localisées et connues, varie de 0,25 à 0,7 G suivant les régions; il est de 0,5 G environ en Europe. Son gradient en fonction de l'altitude  $y$  est de l'ordre de  $100 \mu\text{G}/\text{km}$ , celui en fonction de la latitude de l'ordre de  $1$  à  $10 \mu\text{G}/\text{km}$ , à condition, bien entendu, qu'il n'y ait pas d'anomalies locales.

La variation séculaire du champ terrestre est faible, actuellement de l'ordre de  $+ 300 \mu\text{G}/\text{an}$  en Suisse; nous l'avons fort bien détectée. Quant aux variations périodiques, la plus importante est la variation diurne: le champ terrestre décroît rapidement dans la matinée, passe par un minimum vers midi (heure locale), puis remonte lentement dans l'après-midi et la soirée. L'amplitude de cette variation est maximum en juin ( $500 \mu\text{G}$  environ) et minimum en janvier ( $\sim 50 \mu\text{G}$ ). Sans être trop gênante quand elle est régulière, cette variation nous a obligé à corriger, au cours de la journée, la valeur du champ d'appoint plaçant le spectromètre au centre de la résonance.

A ces diverses variations se superposent un certain nombre de perturbations non périodiques. Parmi celles-ci, il faut citer les orages magnétiques, d'une intensité telle que parfois la valeur du champ a varié de plus de 10% (orage magnétique de 1859). Il est bien entendu impossible de faire des relevés de spectres de  $RMN$  pendant de tels orages: les courbes enregistrées sont difformes et ne présentent en particulier plus aucune symétrie.

On peut enfin enregistrer (voir fig. 25) des oscillations de faible amplitude ( $5$  à  $50 \mu\text{G}$ ), d'une période voisine de 25 secondes et d'une durée de quelques minutes (22, 23). Ces oscillations sont suffisamment gênantes en  $RMN$  pour que nous songions à les mesurer pour les compenser.



On remarquera, dans ce qui précède, que les variations de grande amplitude sont des variations lentes, sauf cas exceptionnel; l'enregistrement publié par SAUZADE et STEFANT<sup>24)</sup> montre, par contre, qu'il existe des variations très rapides (période  $\sim 1$  s), dont l'amplitude est de l'ordre de  $0,1 \mu\text{G}$ .

#### IV A.2. Méthodes classiques de mesure

Les observatoires géomagnétiques et les prospecteurs utilisent journallement des *variomètres*, dans lesquels le couple exercé par le champ terrestre, ou l'une de ses composantes, sur un dipôle magnétique est opposé à un couple d'origine gravifique, élastique, magnétique ou autre (balance de SCHMIDT, magnétomètre de torsion, etc.). Sensibles à la température, sensibles au vieillissement du barreau aimanté qui en est l'organe principal, ils doivent être utilisés avec soin. En particulier, leurs indications doivent être régulièrement comparées avec celles qu'on obtient par la méthode de Gauss et Lamont (mesure de la période d'oscillation d'un dipôle magnétique  $M$  dans le champ terrestre  $H$ , donnant  $M/H$ , suivie de la mesure de la déflexion d'un dipôle auxiliaire sous l'influence du dipôle  $M$ , donnant  $M-H$ ), qui est la seule méthode classique «absolue». Leur précision peut atteindre  $10 \mu\text{G}$ .

Un autre magnétomètre a été mis au point dans un passé relativement récent<sup>25)</sup>. Il est composé d'un barreau d'un matériau très perméable, orienté dans la direction de la composante à mesurer du champ terrestre, et qui peut être aimanté à saturation par un champ alternatif créé par un courant sinusoïdal de fréquence  $\nu$  circulant dans une bobine entourant le barreau. En l'absence de champ continu, la magnétisation est elle-même alternative de fréquence  $\nu$  accompagnée d'harmoniques impairs  $3\nu$ ,  $5\nu$ , etc. L'application d'un champ extérieur continu (le champ terrestre par exemple) rend le parcours du cycle d'hystérésis dyssymétrique: il apparaît des harmoniques pairs. La mesure du taux de ces harmoniques est une mesure du champ extérieur. Un tel magnétomètre doit être étalonné par comparaison; sa précision est voisine de  $100 \mu\text{G}$ .

Enfin, l'intégration de la tension induite par les variations du champ terrestre dans une bobine permet une mesure fort sensible des variations rapides<sup>24)</sup>. Un appareil basé sur ce principe ne réagit bien entendu pas aux variations lentes.

#### IV A.3. Méthodes de mesure basées sur la résonance magnétique

L'équation

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

établit une relation rigoureuse entre le champ magnétique directeur et la fréquence de résonance. Le rapport gyromagnétique est constant (une



influence de la valeur du champ sur la valeur de  $\gamma$  a cependant été proposée par SCHMIDT<sup>26)</sup>) et ne dépend en particulier pas de la température; la mesure du champ terrestre peut donc, grâce à la RMN, être ramenée à la mesure d'une fréquence.

Comme  $\gamma$  est connu à  $10^{-5}$  près, la détermination absolue du champ peut être faite par ce moyen à  $5 \mu\text{G}$  près, le repérage des variations pouvant être plus précis encore.

Deux magnétomètres mesurant la fréquence de résonance des protons dans le champ terrestre ont été mis au point cette dernière décennie. Nous en rappellerons brièvement le principe, sans cependant les décrire en détail.

1. *Magnétomètre à précession libre* de PACKARD et VARIAN<sup>27)</sup>. Il est formé très simplement d'un échantillon d'eau ou de benzène, par exemple, d'un  $\text{dm}^3$  de volume environ, enveloppé d'un solénoïde dont l'axe est *approximativement* perpendiculaire à la direction du champ terrestre. Un intense courant continu de polarisation est envoyé dans le solénoïde pendant un temps de l'ordre de  $T_1$ . Ce courant est alors coupé en deux temps, pour des raisons de commodité. Les protons, polarisés dans une direction à peu près normale à la direction du champ terrestre, se mettent alors à précesser à la fréquence de Larmor, en induisant dans la bobine de prépolarisation une tension sinusoïdale décroissant exponentiellement avec une constante de temps  $T_2$ .

Cette tension est amplifiée, puis appliquée, soit à un compteur de fréquences<sup>27)</sup>, soit à un oscillographe cathodique en même temps qu'une fréquence de référence<sup>26)</sup>.

On démontre facilement d'une part que le temps optimum de comptage de la fréquence est voisin de  $T_2$ , d'autre part que la précision relative est donnée par

$$\frac{1}{Q \omega_0 T_2}$$

et la précision absolue par

$$\frac{\Delta H(0)}{Q}$$

(pour  $Q = 100$ ,  $\omega_0 = 2\pi 2000 \text{ c/s}$ ,  $T_2 = 1 \text{ s}$  on obtient une précision de  $10^{-6}$ ).

Toutefois, il y a peu de temps encore, la précision n'était pas limitée par des conditions d'ordre nucléaire, mais par le compteur de fréquence, qui ne pouvait effectuer une mesure assez précise dans le temps  $T_2$ . Les compteurs de fréquences actuels ne présentent plus ce défaut.

La méthode de précession libre a trois grands avantages. La «tête de mesure» (bobine + échantillon) est légère et peut facilement être aéroportée. Son orientation n'est pas du tout critique. Enfin et surtout, la

mesure est une mesure absolue, en ce sens qu'elle n'est affectée d'aucune dérive. C'est pourquoi plusieurs observatoires géomagnétiques l'ont adoptée pour le contrôle des variomètres.

Elle présente, par contre, le défaut d'être une mesure «point par point» (un temps voisin de  $2 T_1 + T_2$  s'écoule entre 2 mesures).

2. *Magnétomètre Abragam.* Constatant que la méthode de précession libre nécessitait d'une part un gros échantillon, d'autre part une importante source de courant pour la prépolarisation, ABRAGAM, COMBRISSEON et SOLOMON ont proposé de remplacer la prépolarisation par la polarisation dynamique<sup>28</sup>). Un petit échantillon d'eau dopée d'un peu de disulfonate de peroxyamine est soumis à un champ de radiofréquence saturant une des fréquences de résonance électronique des ions disulfonates. Une polarisation nucléaire extrêmement intense est alors obtenue grâce au couplage électrons-noyaux.

Cette polarisation étant négative, ce très simple appareil devient, dans certaines conditions d'accrochage, un auto-oscillateur du type «maser». La tension recueillie dans une bobine orthogonale au champ terrestre et au champ de radiofréquence est alors appliquée à un compteur de fréquences.

La perte de précision due à l'élargissement de la raie (qui passe de 16 à 80  $\mu\text{G}$  de demi-largeur à mi-hauteur) est largement compensée par le gain considérable en signal. Un rapport signal sur bruit de 100 obtenu avec un échantillon de 0,1 l a donné une précision de

$$80 \mu\text{G} : 100 \simeq 1 \mu\text{G}.$$

L'entraînement de fréquence (*pulling*) produit par la fréquence propre d'oscillation du circuit de la bobine est presque négligeable.

La méthode est extrêmement élégante en ce que «l'oscillateur» fonctionne continûment. La mesure reste une mesure point par point.

3. *Magnétomètre à vapeur de Rubidium.* La liste des magnétomètres de résonance ne serait pas complète si nous ne citons le magnétomètre de résonance électronique à vapeur de Rubidium «pompe optiquement»<sup>29, 30</sup>). Malgré une mise au point qui semble être difficile, cet appareil est promis à un bel avenir, puisqu'il atteint déjà une précision voisine de 1  $\mu\text{G}$ ; de plus, les temps de relaxation électronique étant beaucoup plus courts, les mesures pourront être plus fréquentes.

#### IV B. Magnétomètre utilisant la résonance en régime permanent

Le spectromètre nucléaire décrit au chapitre II ayant une résolution suffisamment élevée, nous l'avons utilisé pour des mesures de champ ter-

restre. Des trois méthodes décrites ci-dessous, la première se prête à un enregistrement précis point par point, la seconde a un enregistrement continu mais de courte durée, la troisième a un enregistrement permanent, automatique et continu.

#### IVB. 1. Enregistrement par passage au travers de la résonance

Le pointé du centre d'une courbe de dispersion obtenue en passage lent permet de déterminer de façon précise la valeur du champ de résonance. Pour cela, le champ de radiofréquence  $H_1$  doit répondre à la condition.

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$$

pour que le signal soit celui dont le centre puisse être repéré avec le plus de précision.

La précision absolue de ce repérage est alors donnée par

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{2} \Delta H_{(0)}}{g}$$

Avec les conditions expérimentales que nous avons citées plus haut, un échantillon d'eau permet une mesure d'une précision théorique voisine de

$$\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{15 \mu\text{G}}{150} < 0,1 \mu\text{G}$$

L'utilisation d'un échantillon à temps de relaxation plus long, placé dans les mêmes conditions de limite de saturation, a peu de sens, le champ terrestre présentant pendant le temps de mesure des variations bien supérieures à la précision qu'on obtiendrait.

Le centre de la courbe de dispersion peut être défini – si l'on connaît mal ou pas le niveau zéro – soit a) comme demi-abscisse entre extremums, soit b) comme demi-ordonnée entre ces mêmes points. Ces deux centres coïncident, d'une part si la constante de temps du lock-in n'a pas d'effet sur la forme de la courbe, d'autre part si, pendant le passage, le champ terrestre est constant, ou s'il dérive à vitesse constante. De toute façon le second des centres est mieux défini que le premier.

Nous avons procédé le 11 mars 1959 à un relevé précis à mieux que  $1 \mu\text{G}$  de la valeur du champ terrestre pendant une durée de 13 heures.

Les champs magnétiques d'appoint de  $250 \mu\text{G}$  au maximum, étaient fournis, l'un par un groupe de bobines alimentées par un courant réglable au cours de la journée par potentiomètre et lu à  $0,1 \mu\text{A}$  près ( $\sim 0,2 \mu\text{G}$ ),

l'autre par un autre groupe de bobines connectées au balayeur décrit au § II B.2, b), dont le courant était également apprécié à  $0,1 \mu\text{A}$  près ( $\sim 0,3 \mu\text{G}$ ). Cette dernière lecture était reportée par un marqueur sur la bande d'enregistrement.

Ne disposant pas d'un magnétomètre de comparaison nous nous sommes contentés, pour tester la précision du pointé des centres, de déterminer l'écart statistique des centres a) et b) des courbes obtenues à champ croissant; il est de  $2,8 \pm 1,5 \mu\text{G}$  (moyenne sur 160 points); la valeur  $2,8 \mu\text{G}$  provient de la déformation de la courbe due au lock-in; l'imprécision du pointé du centre b), causée essentiellement par les variations de  $H_0$  pendant la mesure, est donc inférieure à  $0,75 \mu\text{G}$ .

Il apparaît un écart systématique entre les mesures à champ croissant et les mesures à champ décroissant. Il est dû au fait qu'on superpose deux renseignements sur la bande enregistreuse, le pointé des valeurs de courant et la courbe de résonance, ce second renseignement venant avec un retard de plusieurs secondes (dû au lock-in). La valeur du champ inscrite au centre de la résonance est donc trop forte (à champ croissant) ou trop faible (à champ décroissant). Cet écart systématique est de  $28 \pm 1,5 \mu\text{G}$  alors que le calcul fait à partir des constantes du circuit donne  $30 \pm 2 \mu\text{G}$ . La demi-dispersion de cet écart est bien inférieure à  $1 \mu\text{G}$ .

Le graphique de la fig. 19 a été établi en corrigeant toutes les valeurs obtenues pour le centre b) de  $\pm 14 \mu\text{G}$ . Deux des enregistrements (fig. 20) montrent typiquement l'influence d'une variation non linéaire du champ terrestre sur la forme de la courbe de résonance.

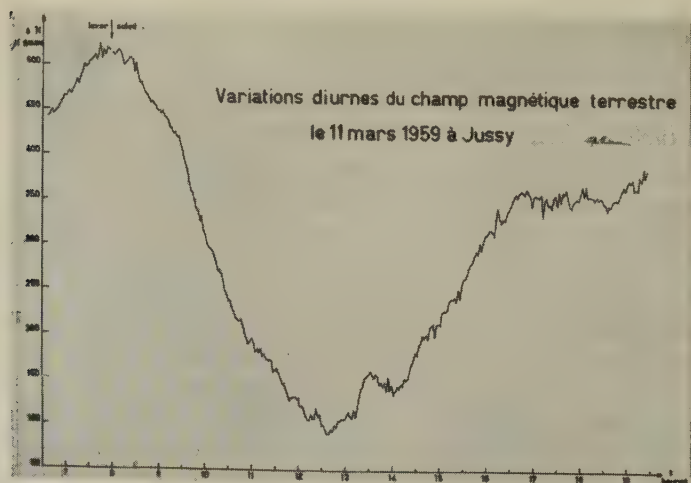


Fig. 19

Remarquons pour terminer qu'il n'est pas nécessaire, comme nous l'avons fait, de passer très lentement au travers de la résonance. Par exemple si la vitesse de passage est

$$\frac{dH}{dt} \cong 2 \frac{\Delta H_{(0)}}{T_2}$$

la courbe de résonance est quelque peu déformée, mais la valeur du champ peut encore être parfaitement connue par une mesure simple. En balayant une largeur voisine de  $\pm 2 \Delta H_{(0)}$  on fait une mesure toutes les  $t$  secondes où  $t$  est de l'ordre de  $2 T_2$ .

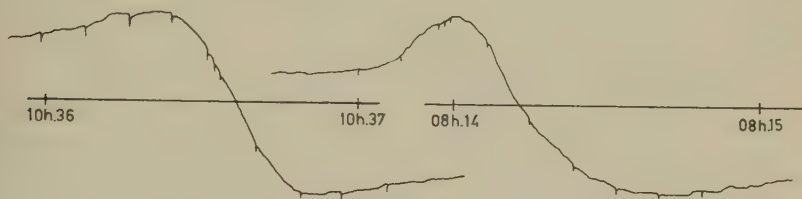


Fig. 20

Courbes de dispersion enregistrées dans les conditions

$$\frac{d^2 H_0}{dt^2} = 0 \quad \frac{d^2 H_0}{dt^2} \neq 0.$$

#### IV B.2. Enregistrement par arrêt au centre de la résonance

Il peut arriver qu'au cours d'une recherche sur les largeurs ou les formes de courbes les enregistrements obtenus soient difformes. Afin de vérifier que l'agitation du champ terrestre est bien la cause de la distorsion de la courbe, il suffit d'arrêter un passage exactement au centre de la résonance le spectromètre étant réglé en dispersion. Dès l'arrêt, les variations du niveau de la résonance sont celles qui sont causées par les mouvements rapides du champ terrestre (A, fig. 21). Le contrôle du niveau de bruit d'origine électronique s'effectue en appliquant à un des groupes de bo-

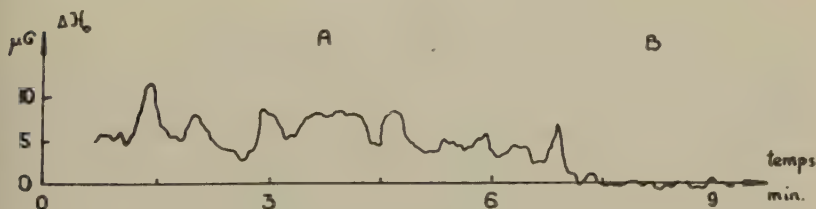


Fig. 21

Variations rapides du champ terrestre



bins un courant suffisant pour sortir complètement le spectromètre de la résonance: seul ce bruit s'enregistre alors (B, fig. 21).

Cette méthode est aussi précise que la précédente et fournit un enregistrement continu. Elle ne se prête cependant qu'à de courtes contrôles de la stabilité du champ terrestre, considéré comme champ directeur du spectromètre.

### IV B. 3. Magnétomètre asservi et automatique

Le signal de dispersion se prête particulièrement bien à la commande d'un servo-mécanisme obligeant le spectromètre à rester au centre de la résonance malgré les variations du champ directeur. Il change en effet de signe de part et d'autre de ce centre et constitue directement le signal d'erreur nécessaire à un tel asservissement.

Le servo-mécanisme pourrait piloter la fréquence de l'oscillateur; cependant, la variation de fréquence qu'on peut imposer à un quartz, en variant une certaine capacité de son circuit oscillant, est très restreinte. Des solutions plus compliquées sont cependant possibles, qui présentent le grand avantage de supprimer toutes les bobines auxiliaires de champ tout en maintenant un enregistrement continu.

Nous avons plus simplement demandé au servo-mécanisme d'agir sur la tension appliquée au groupe de bobines utilisé précédemment pour le balayage, le signe de la variation de tension étant tel que le champ ainsi produit ramène le spectromètre au centre de la résonance (fig. 22).

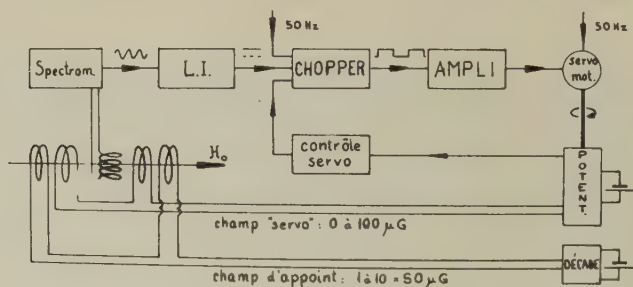


Fig. 22

Magnétomètre asservi, schéma de principe

La tension continue obtenue à la sortie du lock-in est découpée par un «chopper»; la phase de la tension en créneaux ainsi créée dépend alors du signe de la tension de sortie du lock-in. Le servo-moteur, actionné par la tension en créneaux amplifiée et par une tension de référence, tourne dans un sens ou dans l'autre suivant le signe de la tension du lock-in. Il entraîne un potentiomètre; la tension prélevée aux bornes de celui-ci est



appliquée à un groupe de bobines de champ. Le potentiomètre est mû jusqu'à ce que la variation de champ, ainsi produite, compense exactement la variation de champ terrestre qui a donné naissance au signal d'erreur. Celui-ci s'annule alors. Une boucle de réaction, indiquée «contrôle servo» dans la figure et composée d'éléments RC, amortit la boucle d'asservissement et supprime les oscillations de relaxation qui y prennent facilement naissance. Sa mise au point est délicate.

Un autre groupe de bobines de champ est relié à une décade de résistances montées en diviseur de tension, actionnée quand le potentiomètre arrive presque en fin de course. L'enregistrement de la position du potentiomètre jointe à une lecture de la décade fournit directement une mesure de la valeur du champ.

Les champs d'appoint créés par les deux groupes de bobines sont précis à mieux que  $1 \mu\text{G}$  près. La fréquence du quartz étant elle-même stable à mieux que  $10^{-7}$ , les variations du champ sont ainsi enregistrées à au moins  $1 \mu\text{G}$  si le rapport signal sur bruit est suffisant.

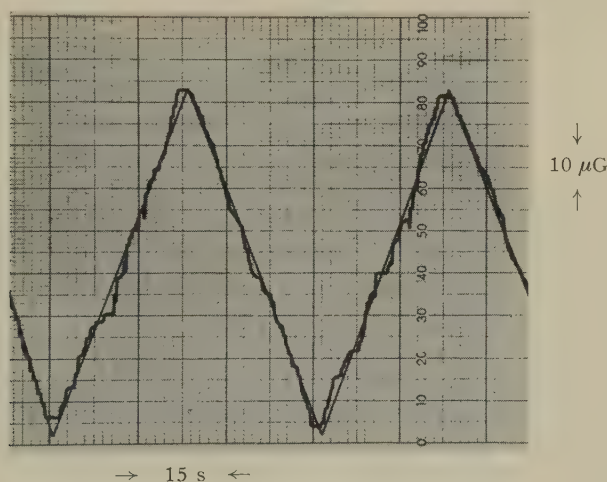


Fig. 23

Le choix de la substance échantillon, – c'est-à-dire du temps de relaxation – d'une part, de la constante de temps du lock-in d'autre part, fixe la précision de la mesure et le temps de réponse (Einstellzeit) de l'appareil. Ces deux dernières quantités varient en un sens inverse l'une de l'autre, bien entendu.

Les enregistrements qui suivent ont été faits avec un échantillon de cyclohexane saturé en  $H_1$  de façon à obtenir  $T^* = 1/\gamma\Delta H \simeq 1 \text{ s}$ . La constante de temps du lock-in était elle-même voisine de 1 s. Le rapport

signal sur bruit étant limité le jour de la mesure à 25 par des parasites d'origine électromagnétiques (cf. II C.1) quatre à cinq fois plus intenses que le bruit thermique, la précision de l'enregistrement est de  $\pm 0,8 \mu\text{G}$  environ.

La figure 23 montre la réponse du magnétomètre à une variation artificielle du champ directeur (superposée aux variations naturelles bien entendu), créée par un groupe de bobines connectées au balayeur (cf. II B.2, b).

Si l'on diminue la période  $\tau$  de la variation artificielle, la réponse du magnétomètre est d'abord limitée par la constante de temps  $\tau'$  du lock-in, puis par le temps de relaxation apparent  $T^\times = 1/\gamma \Delta H$ . On a rassemblé 4 enregistrements dans la figure 24. Les deux enregistrements supérieurs sont faits avec une constante  $\tau'$  grande, les deux enregistrements inférieurs avec une constante  $\tau':2$ . L'influence de  $\tau'$  est très visible. Quant à l'effet du temps de relaxation, il est perceptible entre les enregistrements de gauche et ceux de droite. A droite la période  $\tau$  de balayage est voisine de 2 s: les noyaux «répondent»; à gauche  $\tau = 1$  s, les noyaux ne espacer suivent plus.

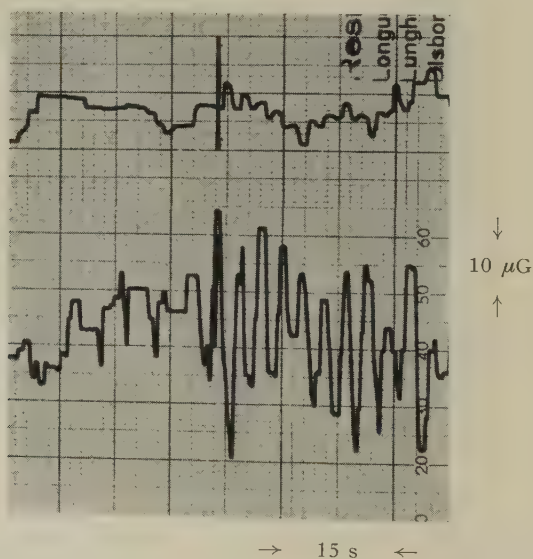


Fig. 24

Tests du magnétomètre asservi

Un enregistrement continu de la variation diurne du champ terrestre a été effectué pendant 10 heures le 11 février 1960. La figure 25 montre

un fragment de la courbe obtenue. On y distingue à gauche quelques oscillations du type de celles citées par Eschenhagen; on peut voir, à droite, que le temps de retour du magnétomètre, après une sollicitation parasite, est de 1,5 sec environ.

Nous avons déterminé ce temps de retour pour diverses variations brusques. Il peut atteindre 3 secondes pour un changement instantané et définitif du champ terrestre d'au moins  $50 \mu\text{G}$ .

Ce magnétomètre asservi constitue donc un appareil de mesure continu, précis et rapide. On peut lui reprocher d'être moins absolu que ceux décrits au § IVA.3 et au § IVB.1, puisqu'un déséquilibre thermique du pont et une dérive du lock-in créent aussi un signal d'erreur. La dérive thermique du pont peut cependant être rendue négligeable, nous avons déjà indiqué comment. Quant à la dérive du lock-in, elle est presque nulle si l'on a soin de laisser celui-ci en fonctionnement permanent pour que sa température soit stable.

De plus, l'appareil peut être testé périodiquement. On coupe  $H_1$  et l'on règle le lock-in de façon à annuler sa dérive; puis en ayant soin au préalable de bloquer le servo-moteur, on applique un champ directeur auxiliaire pour sortir complètement de la résonance, tout en réenclanchant  $H_1$ . Le rééquilibrage du pont supprime alors la dérive restante. L'ensemble de ces opérations demande quelques secondes; elle permet de vérifier si une dérive a eu lieu et assure un enregistrement précis.

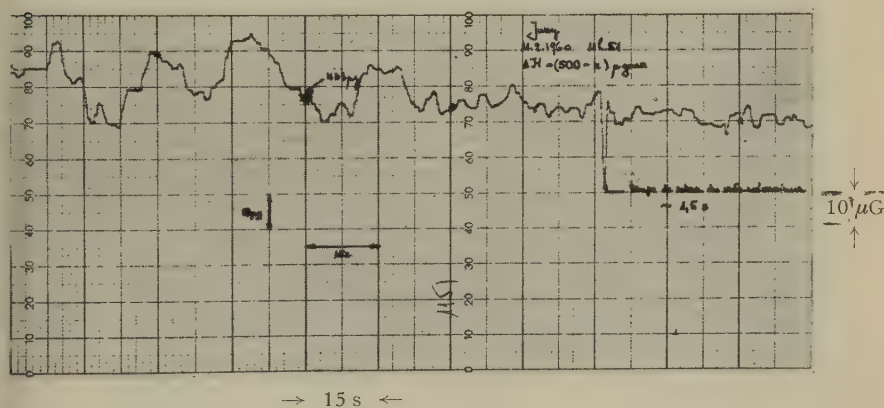


Fig. 25

## V. Conclusion et remerciements

En entreprenant les recherches décrites ci-dessus, nous nous attendions à rencontrer quelque difficulté dans l'obtention de signaux de grandeur convenable, à cause du facteur  $10^{-9}$ , rapport des carrés des champs direc-

teurs de la résonance classique et de la résonance dans le champ terrestre, cité en introduction.

En réalité, si la précision atteint rarement 1% dans les mesures que nous avons faites, elle est cependant presque égale à celle obtenue par exemple dans les mesures de temps de relaxation  $T_2$  par échos de spins dans des champs de plusieurs milliers de gauss.

Le spectromètre s'est révélé apte à mesurer des largeurs de raie comprises entre 1 et  $10^3 \mu\text{G}$ , en particulier celles de l'eau et du benzène. L'évaluation précise des raies les plus fines étant cependant difficile à cause des fluctuations du champ terrestre, nous nous proposons de stabiliser le champ directeur pour la suite de nos recherches. Nous pensons utiliser le magnétomètre asservi (cf. IV B. 3) pour produire dans un spectromètre voisin un champ d'appoint compensant aussi exactement que possible les fluctuations tant lentes que rapides du champ terrestre; un travail de plus haute résolution sera alors possible, le champ n'étant pas plus homogène, mais plus constant dans le temps.

L'expérience a montré d'autre part que le relevé des formes de courbes peut donner des résultats intéressants, concernant des mouvements intramoléculaires. Un essai d'explication de la forme de la courbe du squalane a été donné. Si cette explication se révélait exacte, elle conduirait à appliquer la résonance à très basse fréquence à l'étude de la structure des hydrocarbures. Il faut remarquer que c'est non seulement l'absence d'inhomogénéité de champ mais aussi l'absence de «shifts» qui font l'intérêt de la méthode utilisée dans de tels problèmes.

La détection de raies très fines a enfin permis des mesures très précises du champ terrestre, aussi précises que par les autres méthodes de résonance, faisant toutes appel à des polarisations beaucoup plus intenses (200 fois au moins).

L'utilisation du champ terrestre est donc judicieuse dans certains problèmes. Celui-ci constitue en effet un «point singulier» dans l'échelle des champs magnétiques directeurs faibles: le travail à la stricte valeur du champ terrestre a en général plus de sens qu'à des valeurs voisines, vu l'important accroissement de la résolution qu'on y observe.

Ce travail a été entièrement exécuté à l'Institut de Physique de l'Université de Genève et à la Station de Jussy, qui en dépend. Que son directeur, M. le Professeur R. EXTERMANN trouve ici l'expression de ma vive gratitude pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de mes recherches et pour les facilités expérimentales qu'il m'a accordées.

Je ne saurais assez dire à M. le Professeur G. BÉNÉ, mon directeur de recherches, combien je lui suis reconnaissant pour l'appui qu'il m'a accordé et pour les conseils qu'il m'a prodigués constamment. Son aide m'a été

très précieuse dans le développement d'un travail dont il m'avait proposé le sujet.

Les discussions que j'ai pu avoir avec les divers membres du groupe de spectroscopie hertzienne, et particulièrement avec mon ami jusseran A. ERBEIA, m'ont été fort utiles, ce dont je les remercie vivement. Ces remerciements s'adressent aussi à MM. J. BRON et G. VUILLE de l'atelier de l'Institut de Physique qui ont procédé aux divers montages et constructions.

Je ne saurais conclure sans rendre hommage à la mémoire de M. M. BIRKIGT créateur du Fonds qui porte son nom. Que les dirigeants de ce Fonds soient vivement remerciés pour les deux importantes bourses qui m'ont été octroyées.

Le matériel expérimental a été fourni par le F.N.R.S., aux responsables duquel j'adresse aussi tous mes remerciements.

### Bibliographie

- <sup>1)</sup> J. M. ROCARD, Arch. Sc. Gve. 10, 377 (1957).
- <sup>2)</sup> G. J. BENE, Arch. Sc. fasc. sp. 10, 201 (1957).
- <sup>2bis)</sup> R. L. DRISCOLL et P. L. BENDER, Phys. Rev. Let. 1, 413 (1958).
- <sup>3)</sup> F. BLOCH, Phys. Rev. 70, 460 (1946).
- <sup>4)</sup> P. GRIVET, M. SOUTIF et M. BUYLE-BODIN, C. R. Acad. Sc. 229, 113 (1949).
- <sup>5)</sup> W. N. TUTTLE, Proc. I. R. E. 28, 23 (1940).
- <sup>6)</sup> CL. MANUS, Arch. Sc. Gve. 9, 345 (1956).
- <sup>7)</sup> S. CHAPMAN et J. BARTELS, Geomagnetism, Clarendon Press 1, 139 (1951).
- <sup>8)</sup> C. R. BRUCE, R. E. NORBERG et G. E. PAKE, Phys. Rev. 104, 419 (1956).
- <sup>9)</sup> L. GIULOTTO, Arch. Sc. fasc. sp. 9, 212 (1956).
- <sup>10)</sup> H. Y. CARR et E. M. PURCELL, Phys. Rev. 94, 630 (1954).
- <sup>11)</sup> N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, Phys. Rev. 73, 679 (1948).
- <sup>12)</sup> à <sup>19)</sup>, voir tableau 2.
- <sup>20)</sup> H. LIPPMANN, Annalen der Physik (7) 2, 287 (1958).
- <sup>21)</sup> G. W. STEWART, Phys. Rev. 31, 174 (1928) et Trans. Faraday Soc. 29, 990 (1933).
- <sup>21bis)</sup> H. S. GUTOWSKY et G. E. PAKE, J. Chem. Phys. 18, 162 (1950).
- <sup>21ter)</sup> J. G. POWLES et H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. 21, 1704 (1953).
- <sup>21q)</sup> G. HERZBERG, Infrared & Raman Spectra, Van Nostrand 520.
- <sup>22)</sup> ESCHENHAGEN, Preuss. Akad. der Wiss. Berlin 32, 78 (1897).
- <sup>23)</sup> E. SELZER, Annales de l'Institut de Physique du Globe 29, 165 (1958).
- <sup>24)</sup> M. SAUZADE et R. STEPHANT, C. R. Acad. Sc. 248, 3325 (1959).
- <sup>25)</sup> R. D. WYCKOFF, Geophysics 13, 182 (1948).
- <sup>26)</sup> H. SCHMIDT, à paraître.
- <sup>27)</sup> M. PACKARD et R. VARIAN, Phys. Rev. 93, 941 (1954).
- <sup>28)</sup> A. ABRAGAM, J. COMBRISON et I. SOLOMON, C. R. Acad. Sc. 245, 157 (1957).
- <sup>29)</sup> T. L. SKILLMANN et P. L. BENDER, J. Geophys. Research 63, 513 (1958).
- <sup>30)</sup> R. R. UNTERBERGER, communication privée.



# Absolutmessung der Energie der wichtigsten natürlichen Alpha-Strahler

von **Albrecht Rytz**, Zürich

(10. X. 1960)

*Zusammenfassung.* Mit Hilfe eines  $180^\circ$ -Spektrographen in einem grossen Permanentmagneten sind einige der wichtigsten Alpha-Energien absolut und mit hoher Genauigkeit neu bestimmt worden, nämlich für  $\text{Po}^{210}$ ,  $\text{Po}^{212}$ ,  $\text{Po}^{214}$ ;  $\text{Bi}^{212}$ ,  $\text{Bi}^{211}$ ;  $\text{Ra}^{223}$ ,  $\text{Rn}^{219}$  und  $\text{Po}^{215}$ . Das genau auskorrigierte Magnetfeld wurde mit Protonenresonanz gemessen und die Bahndurchmesser mit einem Normalmeterstab verglichen.

## 1. Einleitung

Die experimentelle Erforschung des Alpha-Zerfalls stützt sich vor allem auf die genaue Kenntnis der kinetischen Energie der ausgesandten Teilchen und deren relative Intensitäten, d.h. der partiellen Zerfallskonstanten. Es sind dies auch die einzigen einer direkten Messung zugänglichen Bestimmungsstücke. Da z.B. einer Änderung der Zerfallsenergie von 3 auf 10 MeV eine Verschiebung der Zerfallswahrscheinlichkeit um 26 Zehnerpotenzen entspricht, ist es wichtig, Absolutmessungen von grosser Genauigkeit zu haben. Da ferner Relativmessungen oft nur über einen beschränkten Energiebereich gültig sind, braucht man zuverlässige Absolutwerte, die möglichst über das ganze Spektrum verteilt sind. Substanzen wie  $\text{Po}^{210}$  können schliesslich auch sehr wohl zum direkten Eichen von Spektrometern für Protonen usw. in Frage kommen.

Genaue Absolutmessungen von Alpha-Energien sind seit der Entdeckung der Alpha-Feinstruktur durch ROSENBLUM<sup>1)</sup> an mehreren natürlichen Alpha-Strahlern von verschiedenen Forschern und nach unterschiedlichen Methoden ausgeführt worden. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der Methoden, relativen Genauigkeiten und untersuchten Substanzen.

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Ergebnissen sind oft wesentlich grösser als die angegebenen Fehler und scheinen daher auf systematische Fehler hinzuweisen. Solche sind vor allem in der nie ganz vermeidbaren Bremsung der Alpha-Teilchen in den verwendeten Quellen



zu suchen. Figur 1 zeigt einen graphischen Vergleich der in Tabelle 1 angeführten Messungen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Es wurde überall auf die heute geltenden Fundamentalkonstanten umgerechnet. Unsere in Tabelle 5 zusammengestellten Resultate sind bereits früher in Form von drei vorläufigen Mitteilungen<sup>24)</sup> veröffentlicht worden.

Tabelle 1

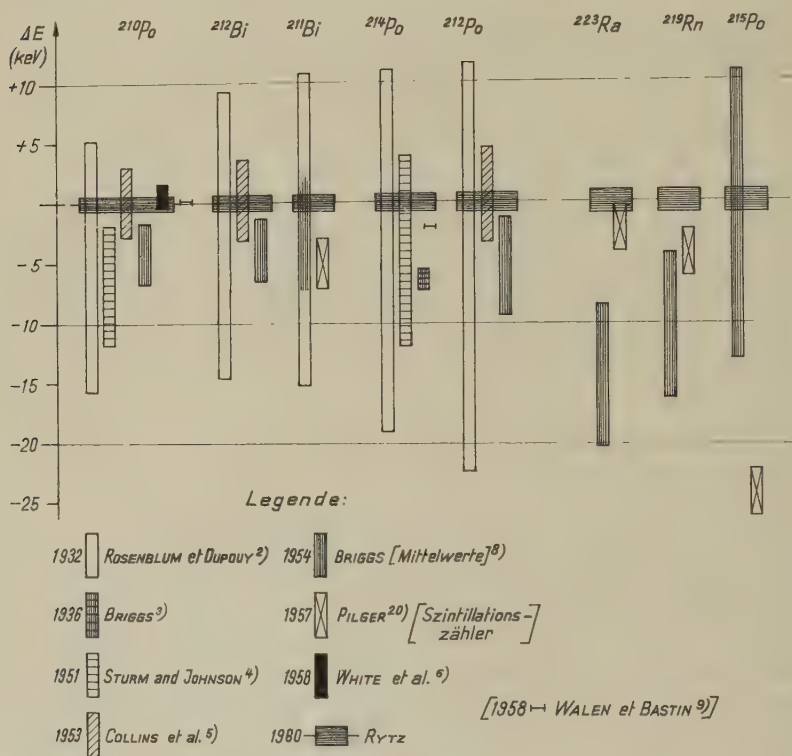
Autoren	Jahr	Methode	Grundlage der Feldmessung	rel. Fehler der Energie (standard deviation)	Substanzen
ROSENBLUM u. DUPOUY <sup>2)</sup>	1932	El.magnet 180°	Fluxmeter-Nullmethode	$\lesssim 2 \cdot 10^{-3}$	Po <sup>210</sup> , Po <sup>212</sup> , Po <sup>214</sup> , Po <sup>218</sup> , Bi <sup>211</sup> , Bi <sup>212</sup> , Po <sup>214</sup>
BRIGGS <sup>3)</sup> . . .	1936	El.magnet nicht fokussierend	Stromwaage	$1,2 \cdot 10^{-4}$	
STURM und JOHNSON <sup>4)</sup> .	1951	El.stat. Analysator 90°	Normal-element	$\sim 10^{-3}$	Po <sup>210</sup> , Po <sup>214</sup>
COLLINS <i>et al.</i> <sup>5)</sup>	1953	Ring-magnet 180°, Vergleich mit Lu <sup>175</sup> -Ionen	Protonen-resonanz Normal-element	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	Po <sup>210</sup> , Po <sup>212</sup> , Bi <sup>212</sup> , Po <sup>210</sup>
WHITE <i>et al.</i> <sup>6)</sup> .	1958			$\sim 2 \cdot 10^{-4}$	

Figur 1 zeigt deutlich die mangelhafte Übereinstimmung, die auch von HANNA<sup>7)</sup> diskutiert worden ist, welcher sogar davon spricht, die Messungen von COLLINS *et al.* gar nicht zu berücksichtigen. BRIGGS<sup>8)</sup> hat 1954 versucht, unter Verwendung aller damals vorliegenden Messungen, beste Werte zu ermitteln, was aber nicht überall gelungen ist.

Mit dem Bau eines neuen, sehr grossen Permanentmagneten für Alpha-Spektroskopie in Orsay drängte sich daher eine neue präzise Vermessung der wichtigsten Alpha-Linien auf. Zudem ist die Spektrographie mit Fokussierung höherer Ordnung auf zuverlässigere Eichwerte angewiesen. In diesem Zusammenhang sei noch ein Vorschlag von WALÉN und BASTIN<sup>9)</sup> erwähnt, die für Po<sup>210</sup> und Po<sup>214</sup> höhere Energiewerte einsetzen, um die Dispersionskurve ihres Spektrographen dem Spektrum der Ra-Familie anzupassen. Die entsprechenden Werte sind ebenfalls in die Figur 1 aufgenommen worden.

Für Absolutmessungen verwenden wir in erster Linie Substanzen, die genügend dünne und nicht zu schwache Quellen erlauben, vor allem also die sogenannten aktiven Niederschläge aus den Emanationen, d.h. Po- und Bi-Isotope, einige Ra-Isotope und natürlich Po<sup>210</sup>. Es wäre aber un-

zweckmässig, etwa eine  $\text{Ra}^{226}$ -Quelle zur Absolutmessung aller alpha-strahlenden Folgeprodukte zu verwenden, weil mit jedem Alpha-Rückstoss die Qualität der Quelle merkbar abnimmt und  $\text{Ra}^{226}$  selbst wegen der niedrigen spezifischen Aktivität nicht genügend dünn gemacht werden könnte.



$\Delta E$  Unterschied gegen vorliegende Arbeit

Fig. 1

Zusammenstellung der Absolutmessungen von Alpha-Energien

## 2. Vakuumkammer und Spektrograph

Die Polflächen des neuen Orsay-Magneten messen  $1600 \times 1000 \text{ mm}^2$ . Bei der Konstruktion eines Halbkreisspektrographen für Absolutmessungen waren folgende Gesichtspunkte massgebend:

- 1) Je grösser der Durchmesser  $2\varrho$  der Teilchenbahnen, desto höher wird die relative Messgenauigkeit.

- 2) Je grösser  $2\varrho$ , desto mehr deformieren sich aber auch die Polflächen. Abstützen innerhalb der Kammer ist unvereinbar mit genauer Messung des Feldes längs den Teilchenbahnen.
- 3) Der Polabstand  $g$  muss möglichst viel Platz für Feldmessung und Korrekturen freilassen.
- 4) Das Magnetfeld soll etwas unterhalb der Sättigung liegen. Man erhält dann raschere Bereitschaft, grössere Stabilität und Homogenität.
- 5) Die Polflächen sind zugleich Wand der Vakuumkammer, müssen aber vor Verseuchung (z. B. durch  $\text{Po}^{210}$ ) geschützt werden.

Dies führte zu folgender Lösung:

- 1) und 2) Grösster Radius ( $\text{Po}^{212}$ )  $\varrho_{\max} \approx 500 \text{ mm}$ ;  $H \approx 8545 \text{ Gauss}$ ;
- 3)  $g = 48 \text{ mm}$ ;
- 4)  $H \approx 0,994 H_s$ ;
- 5) Dünnwandige (2 mm) Hochvakuumkammer. Der Aussenraum wurde auf Vorvakuum ausgepumpt.

Das ganze Vakuumsystem bestand aus Messing. Der äussere Rahmen diente gleichzeitig als Auflage für die Polflächen, die beim Magnetisieren mit einer Kraft von nahezu  $100 \text{ t}^*$  gegeneinander gezogen wurden. Die tragende Fläche betrug ca.  $540 \text{ cm}^2$ . Während der Aufnahmen herrschte in der innern Kammer ein Druck von höchstens  $10^{-5} \text{ mm Hg}$ .

Der Spektrograph, gleichfalls aus Messing hergestellt, trug am einen Ende die Quelle in einer exakt reproduzierbaren Lage und eine Spaltblende, am andern Ende den Halter für die Photoplatte (Fig. 2). Die Platte war von einer lichtdichten Schachtel umgeben, deren Schiebedeckel von aussen bedient werden konnte. Die Platte wurde jeweils erst freigegeben, wenn das Vakuum gut genug war, wofür bei heisser Diffusionspumpe mindestens 10 Minuten benötigt wurden. Der Abstand Platte-Quelle wurde durch einen 10 mm dicken Quarzstab kontrolliert, auf den der Plattenhalter aufgeklemmt war und der anderseits durch einen kräftigen Gummizug gegen einen Anschlag nahe bei der Quelle gepresst wurde. Dadurch wurden allfällige thermische Ausdehnungen so klein gehalten, dass man sie ganz vernachlässigen durfte. Die Spaltblende lag in der Plattenebene und bestand aus zwei 4 mm dicken Rundstäben aus Wolfram. Die runde Form war einer Schneide vorzuziehen wegen der bequemen Reinigung und verminderten Streuung. Die Spaltbreite betrug für alle Messungen ein Millimeter. Bei dieser Öffnung war die Linienform praktisch unabhängig von der Geschwindigkeit der Alpha-Teilchen. Die Quelle lag genau in der Mittelebene des Spaltes, ca. 29 mm davon entfernt (Fig. 2). Diese Distanz wurde für jede Quelle auf  $\pm 0,2 \text{ mm}$  gemessen.

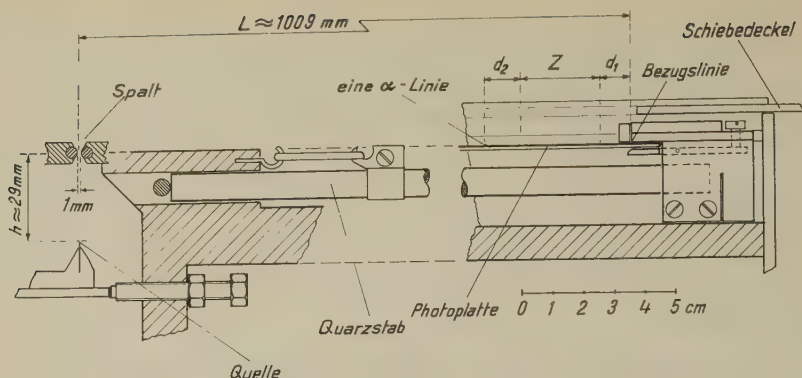


Fig. 2

Spektrograph für Absolutmessungen

Eine weitere Blende zwischen Quelle und Spalt sorgte dafür, dass nur die mittleren 5 mm benützt wurden. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass das Magnetfeld zwischen zwei Punkten, die ca. 10 mm in Feldrichtung auseinander lagen, stellenweise bis zu einem Zehntausendstel verschieden war. Obschon die Linien gerade und parallel der Quelle waren, schien diese Vorsichtsmaßnahme nötig, weil die Messung die über das Messvolumen gemittelte Feldstärke anzeigt, während für die Alpha-Teilchen nur die Komponente senkrecht zur Bahn von Bedeutung ist.

### 3. Die Quellen

Wie schon weiter oben erwähnt wurde, können die Quellen nie ganz so dünn gemacht werden, dass die Mehrzahl der ausgesandten Teilchen völlig ungebremst wegfiegt. Es ist auch anzunehmen, dass die systematischen Fehler früherer Messungen zum Teil von zu wenig sauberen Quellen herühren.

Wir haben uns daher bemüht, möglichst saubere und dünne Quellen herzustellen. Die am Schlusse der Arbeit angegebenen Linienverbreiterungen weisen darauf hin, dass die Dicke, die einer maximalen Bremsung um ca. 500 eV entspricht, wohl kaum unterboten werden kann, was aber auch nicht nötig ist. Ausserdem hat man mit einer gewissen Schicht adsorbierter Gase zu rechnen, welche leicht mehrere hundert eV sämtlicher Teilchen beansprucht.

Als Quellenträger wurde Tantal gewählt, weil es leicht zu polieren und auch genügend widerstandsfähig gegen chemische Einwirkung ist. Der Träger bestand aus einem Blech  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , 0,1 (bzw. 0,2 für  $\text{Ra}^{223}$ ) mm dick und mit polierter Stirnfläche. Durch Abdecken der Seitenflächen wurde erreicht, dass die Stirnfläche allein aktiviert wurde. Die günstigste

Quellenstärke richtete sich nach der Lebensdauer und betrug  $100 (\mu\text{C} \times \text{Bestrahlung in Stunden})$ .

Für  $\text{Po}^{212}/\text{Bi}^{212}$  und  $\text{Po}^{214}$  wurde ein Pt-Blech in der üblichen Weise aktiviert, indem es unter Spannung der Emanation ausgesetzt war. Der aktive Niederschlag ( $\text{Pb}^{212} + \text{Bi}^{212}$  bzw.  $\text{Pb}^{214} + \text{Bi}^{214}$ ) wurde danach im Hochvakuum auf den Quellenträger aufgedampft. Dabei musste peinlich darauf geachtet werden, dass das Pt-Blech nur gerade genügend erhitzt wurde. Für die  $\text{Bi}^{211}$ -Quelle stand wesentlich weniger Emanation zur Verfügung, so dass auf ein Aufdampfen verzichtet werden musste. Der Quellenträger wurde aktiviert, und zwar wurden deren zwei abwechselnd, im Ganzen fünfmal, aktiviert und exponiert, damit die Intensität genügend gross wurde. Wie noch gezeigt wird, waren diese Quellen bemerkenswert dünn.  $\text{Po}^{210}$  wurde durch Elektrolyse auf einem Ta-Blech niedergeschlagen, von diesem auf ein zweites und von jenem schliesslich auf den Quellenträger aufgedampft. Platin wäre für  $\text{Po}^{210}$  nicht geeignet, weil es das Polonium erst bei sehr hoher Temperatur abgibt. Die beste  $\text{Po}^{210}$ -Quelle wurde fünfmal nacheinander zu Aufnahmen verwendet. Es konnte keinerlei Alterung im Sinne einer vermehrten Bremsung der Alpha-Teilchen beobachtet werden. Hingegen war eine zunehmende, jedoch noch kaum störende Verseuchung des Spektrographen zu verspüren. Ferner sank die Quellenstärke während drei Tagen um ca. 6 Prozent weiter als der Halbwertszeit von 138 Tagen entspricht.

Schliesslich wurde noch eine  $\text{Ra}^{223}$ -Quelle hergestellt, die ja auch die Alpha-Linien von  $\text{Rn}^{219}$ ,  $\text{Po}^{215}$  und  $\text{Bi}^{211}$  liefert. Das  $\text{Ra}^{223}$  wurde aus einer organischen  $\text{Th}^{227}$ -Lösung durch Wasser extrahiert, als Chlorid im Vakuum destilliert und schliesslich in Chlor unter niedrigem Druck auf den Quellenträger aufgedampft. Leider enthielt die Ausgangslösung noch allerlei Verunreinigungen (Bi, Ba, Pb, Cs, Fe...), so dass die 10 Mikro-Curie starke Quelle nicht sehr dünn war, was auch an der bläulichen Farbe der polierten Stirnfläche des Trägers erkennbar war. Das von der Quelle reichlich abgegebene  $\text{Rn}^{219}$  erschwerte einerseits das Zählen der Alpha-Spuren der ohnehin breiten und wenig steilen Linien, war aber andererseits ein Beweis dafür, dass die Quelle nicht von einer inaktiven Schicht bedeckt war. Dies lässt sich auch damit belegen, dass die hier durch mehrere Alpha-Rückstösse schon sehr breite  $\text{Bi}^{211} \alpha_0$ -Linie in ihrer hochenergetischen Kante innerhalb der Messfehler mit dem vorher erhaltenen Resultat übereinstimmt.

#### 4. Das Magnetfeld

Es war von Anfang an mit der Notwendigkeit von Korrekturen des Feldes zu rechnen. Durchbiegung und Unregelmässigkeiten der Oberfläche der 11 cm dicken Polstücke, Unterschiede zwischen den einzelnen



Permanentmagneten und Höhendifferenzen im Rahmen der Vakuumkammer konnten nicht klein genug gemacht werden für die hohen Ansprüche unserer Messungen. Nachdem festgestellt war, dass die Topographie des Feldes reproduzierbar und trotz der Nähe der Sättigung zeitlich konstant war, wurde eine erste grobe Korrektur durch Auflegen von Kupferfolien auf die langen Seiten des Messingrahmens der Vakuumkammer vorgenommen. Dies änderte den Winkel zwischen den Polflächen um  $5 \cdot 10^{-5}$ .

Es zeigte sich, dass die Topographie von der Art und Weise der Magnetisierung abhängig war. Schliesslich konnte ein Verfahren gefunden werden, das jedesmal dasselbe Ergebnis brachte: 1. Sättigung in der Gegenrichtung. 2. Sättigung in der gewünschten Richtung. 3. Senken des Feldes (um ca. 0,5%) durch eine Reihe von kleinen Stromstössen bis etwas oberhalb des gewünschten Wertes. Nach wenigen Stunden konnte schon mit Messen begonnen werden, und vom folgenden Tag an änderte sich die Feldstärke kaum mehr. Wurde aus Versehen die Richtung umgekehrt, so war die Topographie fast die gleiche, nur mit etwa 1,4 mal grösseren Höhenunterschieden.

Die Induktion konnte an jeder Stelle in und ausserhalb der Vakuumkammer durch die Protonen-Resonanzfrequenz gemessen werden. Transitron und Detektor wurden wie bei BUMILLER<sup>10)</sup> ausgeführt. Die Grösse der Kammer verlangte eine bewegliche, ca. 170 cm lange Zuleitung vom Transitron zum Messkopf. Sie wurde aus gewöhnlichem Koaxialkabel mit T-Stück in der von KNOEBEL und HAHN<sup>11)</sup> angegebenen Weise hergestellt. Der Messkopf aus Plexiglas hatte ein Probenvolumen von 4 mm  $\varnothing$  und 0,13 ml Inhalt. Es war mit 0,1 n wässriger Lösung von  $\text{MnSO}_4$  gefüllt. Die Hochfrequenzspule (7 Windungen von 7,2 mm  $\varnothing$ , Cu-Draht  $\varnothing$  0,4 mm, emailliert) war durch ein 0,05 mm Cu-Blech abgeschirmt. Wie mit Hilfe eines zweiten Messkopfes festgestellt wurde, übte das Material selbst keinen merklichen Einfluss auf die Resonanzfrequenz aus. Der Messkopf trug ferner ein Paar Helmholtz-Spulen, durch die das Feld mit einer Amplitude von ca. 1 Gauss moduliert wurde. Die Modulationsfrequenz von ca. 150 Hz musste gelegentlich etwas verändert werden, um mechanische Resonanz der dünnen Kammerwand zu vermeiden. Die Modulationsspannung wurde über einen Phasenschieber den  $x$ -Ablenkplatten eines Kathodenstrahloszillographen zugeführt.

Die Transitronfrequenz  $\nu$  wurde so eingestellt, dass das Protonensignal genau in der Mitte der Modulation lag und hierauf an einem absoluten Frequenzmesser (Rochar) abgelesen. Die Induktion wurde gemäss  $B = 2\pi\nu/\gamma_P$  ausgerechnet. Für das gyromagnetische Verhältnis des Protons wurde der Wert von DRISCOLL und BENDER<sup>12)</sup> verwendet:

$$\gamma_P = (2,67513 \pm 0,00002) \cdot 10^4 \text{ rad sec}^{-1} \text{ Gauss}^{-1}.$$



Der Messkopf konnte an einem Schwenkarm befestigt werden, dessen Länge und Drehpunkt gemäss den zu messenden Alpha-Energien einstellbar waren. Der Schwenkmechanismus konnte durch eine Öffnung im Kammerrahmen eingeschoben und von aussen über einen endlosen Broncedraht\*) betätigt werden. So war es möglich, irgend eine der gewünschten Teilchenbahnen in kurzer Zeit und an etwa 30 Punkten, die auf  $\pm 1$  cm genau bestimmt waren, zu messen.

Die so gemessene Topographie war noch keineswegs gut genug für unsere Messungen, denn sie enthielt Differenzen bis zu  $6,5 \cdot 10^{-4}$ . Der freie Raum zwischen Polstück und Vakuumkammer (ca. 7 mm) eignete sich sehr gut zum Anbringen von Korrekturfolien. Diese wurden auf eine in diesen Raum passende Al-Platte von 5 mm Dicke mit Araldit aufgeklebt. Es standen Foliendicken von 10, 15 und 25  $\mu$  zur Verfügung. Unter der (gut bestätigten) Annahme einer unendlich grossen Permeabilität dieser Folien gaben 10  $\mu$  Eisen eine Zunahme des Feldes von 7,6 auf 36 000 kHz. Durch passende Streifenstruktur konnten auch kleinere Korrekturen erhalten werden. Wie Versuche gezeigt hatten, durften die Lücken zwischen den Streifen höchstens 15 mm betragen, ohne dass die Struktur in der Messebene fühlbar wurde. Durch Herausschneiden bzw. Aufkleben zusätzlicher Streifen wurde nach 4 Versuchen eine Homogenität in der benützten Gegend erreicht, die weitere Korrekturen unnötig machte. Auf dem ungünstigsten Halbkreis betrug die mittlere quadratische Abweichung noch  $3 \cdot 10^{-5}$  und die maximale Abweichung vom Mittel  $7,5 \cdot 10^{-5}$ .

Es war zu erwarten, dass nach diesen Korrekturen immer noch Inhomogenitäten in Feldrichtung übrig blieben. Ein besonders kleiner Messkopf, der ober- und unterhalb der Messebene geführt werden konnte, zeigte, dass es ratsam sei, nur die 5 mm hohe Schicht in Kammermitte zu benützen, falls die Abweichungen in Feldrichtung nicht grösser werden sollten als diejenigen senkrecht dazu.

Die Kraft von  $7,2 t^*$ , die der äussere Luftdruck auf die innerhalb des Messingrahmens liegende Fläche der Polstücke ausübte, deformierte diese genügend, um zu einer weiteren Korrektur Anlass zu geben. Die 7 Öffnungen im Rahmen erlaubten die Messung des Feldes in der evakuierten Kammer an etwa 30 über die Kammer verteilten Punkten. Auf Grund dieser Messungen wurden magnetische Niveaulinien der Deformation gezeichnet und die Korrekturen bei den vorher erhaltenen Messungen berücksichtigt. In Kammermitte betrug die Felderhöhung  $7 \cdot 10^{-5}$ . Die Messungen in der Kammer wurden stets relativ zu einem ausserhalb der Kammer liegenden Bezugspunkt gemacht, in den der Messkopf während den Aufnahmen gebracht wurde. Alle diese Messungen ergaben schliess-

---

\*) Für die kostenlose Überlassung von 30 m Broncedraht (hart, 0,4 mm  $\varnothing$ ) bin ich der Firma Selve & Co. in Thun herzlichen Dank schuldig.

lich für jede zu messende Alpha-Energie eine Hartree-Korrektur, welche der während der Aufnahme gemachten absoluten Messung beizufügen war. Dass kleine zeitliche Feldänderungen überall den gleichen Betrag hatten, wurde speziell noch festgestellt.

Das Rochar-Frequenzmeter wurde kurz vor Beginn der Aufnahmen in der Fabrik geprüft und mit der 200 kHz-Welle von Droitwich verglichen. Während den Messungen konnte die Eichung jederzeit durch Messung der Trägerfrequenzen von drei grossen Rundfunkstationen\*) der Umgebung überprüft werden.

Wie auch SLÄTIS<sup>13)</sup> feststellte, ist die Temperaturabhängigkeit des Feldes viel grösser als der thermischen Ausdehnung des Materials zwischen den Polen entspricht. Wir fanden  $-2,2 \cdot 10^{-4}$  pro  $^{\circ}\text{C}$ . Dank einer grosszügig geplanten Klimaanlage blieb die Temperatur des Magneten sehr konstant. Während der zwei Monate, in denen die meisten Aufnahmen gemacht wurden, betrugen die Schwankungen nie mehr als  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . In der Zeit vorher waren gelegentlich Korrekturen durch einen schwachen Strom in den Magnetisierungsspulen nötig ( $230 \text{ mA}/^{\circ}\text{C}$ ).

### Fehler der Feldmessung

Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der Fehlerquellen mit den geschätzten Beiträgen absolut und relativ.

Tabelle 2

	Fehler absolut in kHz	$\sigma$ Fehler relativ in $10^{-6}$	$\sigma^2$ ( $10^{-12}$ )
Absolutmessung am Bezugspunkt . . . . .	0,36	10	100
Temperaturschwankungen . . . . .	0,2	5,5	30
Differenz Bezugspunkt-Teilchenbahn . . . . .	0,3	8,3	69
Hartree-Korrektur . . . . .	0,2	5,5	30
Vakuum-Korrektur . . . . .	0,2	5,5	30
Ortsunsicherheit horizontal . . . . .	0,2	5,5	30
Ortsunsicherheit vertikal . . . . .	0,4	11	121
Frequenzmesser . . . . .	0,36	10	100
Gyromagnet. Verhältnis des Protons . . . . .		3,7	14
Summe der $\sigma^2$ . . . . .			524
Totaler Fehler . . . . .	0,83 ←	23 ←	

Das Feld war also mit einem mittleren Fehler von  $1/43500$  behaftet.

\*) Die entsprechenden Daten wurden uns in zuvorkommender Weise von der «Radiodiffusion et Télévision Française» zur Verfügung gestellt.

### 5. Längenmessung

Die Messung der Distanz einer Alpha-Linie von der Quelle erfolgte bei  $\text{Po}^{212}$  in zwei, bei allen andern in drei bis vier Schritten (vgl. Fig. 2):

1. Quelle-Bezugslinie auf Platte:  $L$  (in Plattenebene)
2. Abtragen einer bekannten Strecke auf der Platte:  $Z$
3. Messen der Anschlussdistanzen unter dem Mikroskop:  $d$ .

Der Radius der Teilchenbahn war somit  $\varrho = 1/2 (L - Z - d_1 - d_2 + h^2/4\varrho)$ .

1. Für die Messung der Distanz  $L$  von ca. 1009 mm stand ein Repetitions-Theodolit von Wild (Heerbrugg) zur Verfügung sowie ein Invar-Maßstab von 1,25 m mit Millimeter-Teilung, der uns vom «Bureau International des Poids et Mesures» zur Verfügung gestellt wurde\*). Der Spektrograph wurde so aufgestellt, dass die Plattenebene genau waagrecht war, der Maßstab parallel dazu. Nun wurde der Theodolith so montiert, dass die waagrechte Visierlinie rechtwinklig auf den Maßstab zu stehen kam. Die zwei Theodolithaufstellungen und die Endpunkte von  $L$  bildeten sehr genau ein Rechteck. Schliesslich wurden noch die Winkel zwischen den Visuren auf die Endpunkte von  $L$  und die beiden nächsten mm-Striche gemessen und auf mm umgerechnet, was nach einem in der Geodäsie geläufigen Repetitionsverfahren geschah. Das Fernrohr hatte vom Maßstab einen Abstand von 127 cm und vergrösserte 20fach. Die Messung wurde auf beiden Seiten des Spektrographen vorgenommen und ergab eine erhebliche Differenz, weil der Markierungsspalt nicht parallel zur Quelle lag. Das rührte davon her, dass das Befestigungsstück für die Platte, nachdem es am Quarzstab befestigt war, nicht mehr bearbeitet werden konnte. Die Abhängigkeit von  $L$  vom Abstand  $y$  vom Rand der Photoplate konnte aber leicht berücksichtigt werden und bewirkte keine wesentliche Unsicherheit. Der mittlere Fehler dieser Längenmessung betrug  $\pm 0,025$  mm.

2. Das zur Verfügung stehende Mikroskop war mit einem mit zwei 25 mm langen Mikrometerschrauben ausgerüsteten Kreuztisch versehen. Da die Alpha-Linien auf den Platten bis zu 23 cm Abstand von der Markierlinie hatten, mussten genau bekannte Strecken  $Z$  auf der Platte abgetragen werden. Dies konnte in zuverlässiger Weise mit Hilfe von Endmassen geschehen: An die Endflächen wurden schwach vorstehende Stücke von Rasierklingen angepresst und das Ganze auf die Platte abgedrückt. Ein Versuch mit einem 20 mm Endmass ergab, dass die abgetragene Distanz einfach die Endmasslänge vermehrt um die Klingendicke war.

---

\*) Ich spreche Herrn Dir. VOLET den verbindlichsten Dank aus für die Erlaubnis, den Maßstab Nr. 22 benützen zu dürfen.

3. Die Anschlussdistanzen  $d$  betragen höchstens 25 mm und konnten mit dem Mikrometer des Mikroskops genau gemessen werden.

### *Fehler der Längenmessung*

Ähnlich wie bei der Messung des Magnetfeldes werden in der Tabelle 3 alle Fehlerquellen erwähnt und ihre Beiträge gemäss den Erfahrungen und Beobachtungen eingesetzt.

Tabelle 3

	Fehler abs. (mm)	$\sigma$ Fehler rel. ( $10^{-6}$ )	$\sigma^2$ ( $10^{-12}$ )
Quellenrand (ausgefranst durch Polieren)	0,015	19,3	372
Abstand L, Quelle-Markierspalt . . . . .	0,025	32,2	1030
Abstand Quelle Spalt . . . . .	0,004	5,2	27
Definition des Markierspalts auf Platte .	0,002	2,6	7
Thermische Ausdehnung der Platte . .	0,005	6,5	42
Schrumpfung . . . . .	0,010	12,9	166
Wahl des Punktes am Linienkopf . . . . .	0,020	25,8	665
Abstand vom Plattenrand $y$ . . . . .	0,010	12,9	166
Zwischendistanz $Z$ . . . . .	0,007	9,0	81
Mikrometer am Mikroskop . . . . .	0,004	5,2	27
Normalmaßstab . . . . .	0,005	6,5	42
Summe der $\sigma^2$ . . . . .			2625
Totaler Fehler . . . . .		51 ←	

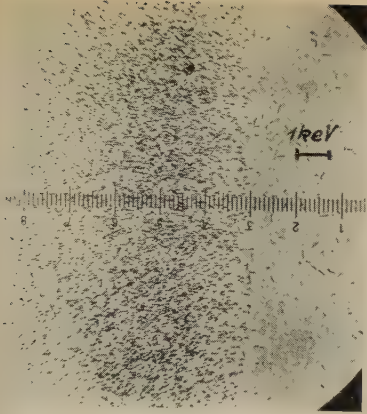
Der absolute Fehler der Längenmessung ist also im Mittel  $\overline{\Delta(2g)} \approx 0,045$  mm.

### 6. Photoplatten

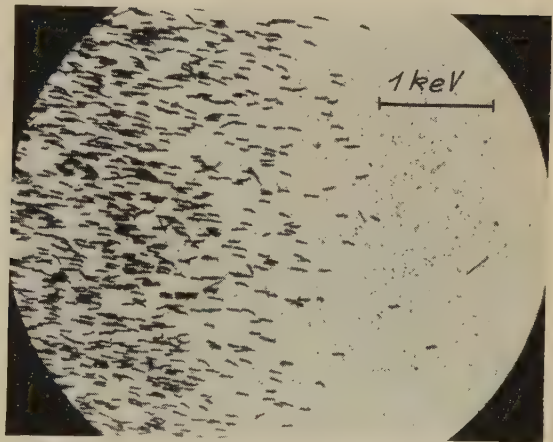
Die Abmessungen der von Ilford Ltd. gelieferten Platten betrugen  $275 \times 15,5$  mm<sup>2</sup>. Die Emulsion (C 2) war  $25 \mu$  dick und mit einer Schutzschicht von  $5 \mu$  Gelatine bedeckt. Alpha-Teilchen geben derart deutliche Spuren, dass dem Entwickeln keine besondere Sorgfalt geschenkt werden musste. Die günstigste Entwicklungsdauer wurde durch Versuche ermittelt und betrug für Agfa Rodinal 1/100 etwa 37 Min. bei 20° C. Das Trocknen der Platten hingegen durfte weder zu rasch noch zu langsam erfolgen. Bei raschem Trocknen ist die Deformation der Gelatine ungleichmässig, und man verliert die Möglichkeit, gestreute Teilchen von den normalen zu unterscheiden. Bei sehr langsamer Trocknung deformiert sich die Gelatine nicht, und die Spuren erscheinen fast nur als Punkte, was die Lesbarkeit herabsetzt. Legt man die nasse Platte in ein

Fig. 3

Ausschnitte aus Alpha-Spektren  
(Mikrophotographien).  
Energie nach rechts wachsend.



←  $^{210}\text{Po}$   
(vergr.  $63\times$ )



$^{210}\text{Po}$  →  
(vergr.  $210\times$ )



←  $^{215}\text{Po}$   
(vergr.  $55\times$ )

Die zugehörigen Spuren  
sind nur als Punkte  
sichtbar.  
Die langen Spuren  
stammen von  
diffundiertem  $^{219}\text{Rn}$  her.







einseitig geschlossenes enges Glasrohr und zieht sie bei fortschreitender Trocknung immer mehr heraus, erreicht man leicht eine kleine Verzerrung, welche die Spuren etwas schief stellt und doch über grosse Bereiche einander parallel lässt (siehe Fig. 3).

Alle Platten wurden nach einem einheitlichen Verfahren und nur in den mittleren 5 mm ausgewertet. Ein Leitz-Ortholux Mikroskop, dessen Kreuztisch zwei Präzisions-Mikrometerschrauben trug, diente zum Zählen der Spuren. Das Gesichtsfeld betrug  $118 \times 16 \mu^2$ ; die grössere Abmessung war in Richtung des Magnetfeldes. Dieses Feld wurde in Schritten von  $20 \mu$  über die ganze Linie geführt und jedesmal die innerhalb liegenden Spuren gezählt. Die Zeilen waren  $150 \mu$  voneinander entfernt. Es wurden in der Regel 33 Zeilen ausgezählt. Die Zählung begann etwa 10 Felder vor der Linie und wurde nach dem steilen Anstieg nur mit  $1/3$  der Zeilenzahl über die ganze Linie weitergeführt. Die Zeilen wurden hierauf senkrecht addiert. Der Abstand  $y$  der mittleren Zeile vom Plattenrand musste in der Längenmessung berücksichtigt werden, weil die Bezugslinie etwas schief stand.

## 7. Form der Linien

Es ist nicht leicht zu entscheiden, welches die Spuren der Alpha-Teilchen sind, die dem der Photoplatte näheren Rand der Quelle entsprechen, weil auch die sauberste Quelle nicht monoenergetisch ist und zudem noch allerlei Streuung und «straggling» stattfindet. Es hat auch keinen Sinn, die Quellenbreite stark unter die Breite der Linie zu senken. Diese beträgt in unserem Falle für unendlich schmale und in der Spaltmitte angebrachte Quellen  $\Delta_0 = \varrho f^2/h^2$ , wobei  $\varrho$  den Bahnradius,  $f$  die halbe Spaltbreite,  $h$  den Abstand Quelle-Spalt bedeutet. Wir erhalten für  $\text{Po}^{210}$  ca. 0,12 mm, was sich kaum noch vermindern lässt, wenn man nicht die erforderlichen Quellenstärken steigern will. Dies hätte jedoch Verbreiterung der Linien durch Selbstabsorption zur Folge.

Die Form der Linien, das heisst der Intensitätsverlauf, lässt sich berechnen (siehe z. B. WALEN<sup>14</sup>), OWEN<sup>15</sup>). Leider weichen die beobachteten Linien immer mehr oder weniger von der berechneten Form ab, was vor allem von der Absorption der Teilchen in der Quelle selbst herührt. Für Absolutmessungen sind einzig die möglichst ungebremsten Teilchen wichtig, das heisst der Linienkopf. Einen analytischen Ausdruck für den Intensitätsverlauf am äussersten Linienkopf erhält man leicht auf folgende Weise (siehe z. B. COLLINS<sup>5</sup>).

$\varrho$  sei der Bahnradius der von der Quelle ausgesandten monoenergetischen Linie.  $P$  ist das Linienende und befindet sich um  $2\varrho$  entfernt vom rechten Quellenrand. Ein Teilchen, das in  $Q$  die Platte trifft, hat sein Bahnzen-

trum auf dem Kreisbogen  $qq$ . Alle Teilchen, die von der Quelle ausgesandt werden, haben ihr Bahnzentrum zwischen den Kreisbogen  $ll$  und  $rr$ . Da sämtliche Quellenpunkte innerhalb des verwendeten Raumwinkels isotrop strahlen, ist ein durch die Blenden abgegrenztes Stück der Fläche zwischen  $ll$  und  $rr$  gleichmässig dicht mit Bahnmittelpunkten belegt. Deshalb ist die Länge des Kreisbogens  $qq$ , der zwischen  $ll$  und  $rr$  liegt, proportional zur Intensität im Punkte  $Q$  (mit Abszisse  $x$ ) der Photoplatte. Für  $x < 2s$  gilt also

$$I(x) \sim 2 \varrho \arcsin \sqrt{\frac{x}{\varrho}} \approx K \sqrt{x}.$$

Die Korrekturen wegen der Neigung der Teilchenbahn zur Ebene, die auf dem Magnetfeld senkrecht steht, sowie der Umstand, dass die Quelle nicht in der Plattenebene liegt, sind in unserem Falle unwichtig.

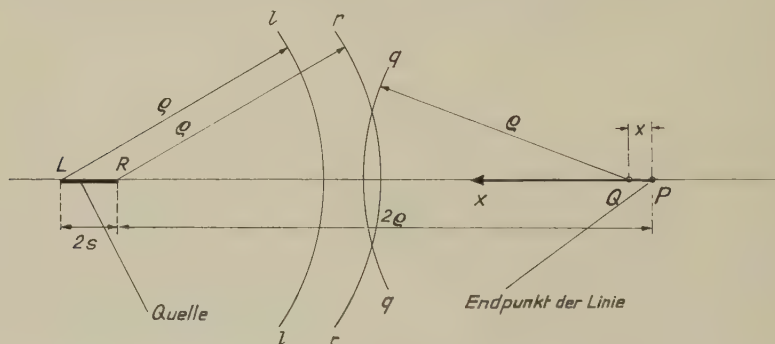


Fig. 4

Zur Berechnung der Intensität am Linienkopf

Der Linienkopf sollte also steil abfallen, konvex nach oben sein und eine senkrechte Tangente im Nullpunkt besitzen. Statt dessen beobachten wir (Fig. 5) stets konkave Enden, die sich auf den letzten paar Hundertsteln eines Millimeters nur allmählich an die  $x$ -Achse legen.

Da es keinen Mechanismus gibt, der die Alpha-Teilchen noch beschleunigt, suchen wir nach solchen, die eine Beschleunigung vortäuschen könnten:

1) Kleine Klümpchen des Quellenmaterials fliegen durch Rückstoss auf die Spaltblende. Jede Blende hat eine, wenn auch sehr kleine, Fläche, von der aus Kreise mit Radius  $\varrho$  zur Photoplatte führen und sie jenseits von  $P$  treffen.

2) An Gasmolekülen gestreute Alpha-Teilchen können ihre Richtung so ändern, dass sie ein grösseres  $H_0$  vortäuschen.

Der erste Effekt müsste bei  $\text{Po}^{210}$  besonders deutlich sein, da Polonium bekanntlich nicht gut an seiner Unterlage haftet. Zudem müsste bei wiederholter Benützung von Poloniumquellen eine kumulative Wirkung auftreten, was aber beides nicht zutrifft.

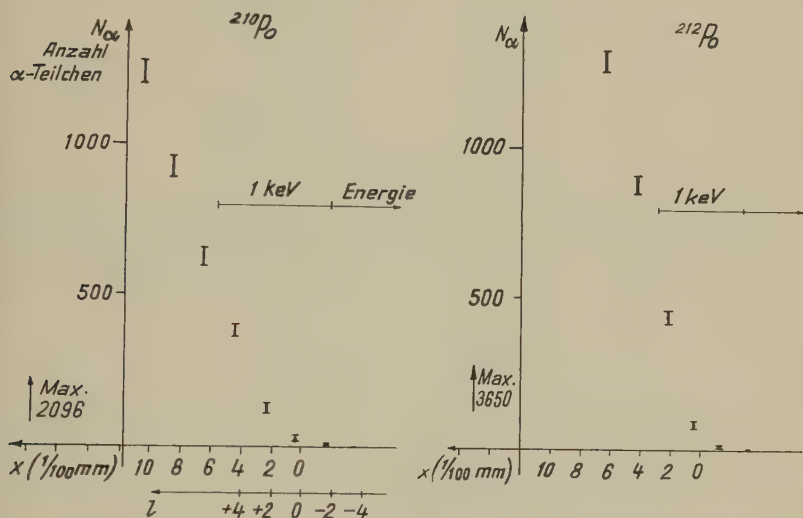


Fig. 5

Zwei Beispiele von gemessenen Linienköpfen

Hingegen wollen wir versuchen, die Streuung im Restgas abzuschätzen. Ein Alpha-Teilchen von 5,3 MeV erzeugt in Normalluft 2500 Ionenpaare pro mm Bahn<sup>16)</sup>, bei  $p = 10^{-5}$  mm Hg also  $i = 2,5 \varrho \pi 10^{-2} / 760 \approx 0,04 I p / \alpha$  auf der ganzen Halbkreisbahn. Wegen der im Vergleich zur Bindungsenergie der Elektronen sehr hohen kinetischen Energie der Alpha-Teilchen dürfen wir bei Vernachlässigung der unelastischen Stösse erwarten, dass jedes fünfundzwanzigste Alpha-Teilchen auf seiner Bahn ein freies Elektron derart trifft, dass es meistens nur wenig Energie erhält, die Richtungsänderung des Alpha-Teilchens also nahe beim Maximum liegt. Die grösstmögliche Richtungsänderung ist gleich dem Massenverhältnis  $m/M = 1/7350 \approx 28''$ , und die grösste Verschiebung auf der Photoplatte wird  $l_0 = 0,053$  mm. Nun hat ja der in Figur 5 gezeigte Linienkopf gerade einen Auslauf von einigen Hundertstel mm. Wir haben deshalb mit der gleichen  $\text{Po}^{210}$ -Quelle noch zwei Aufnahmen gemacht und dabei den Druck durch Schliessen der Klappe an der Diffusionspumpe etwas erhöht. Wie man sieht (Fig. 6), wird der Auslauf bei erhöhtem Druck ein wenig länger,

doch ist der Effekt nur klein. Zum Vergleich zeigt Figur 6 noch die anschliessend bei gutem Vakuum erhaltene Kurve, welche die Vermutung widerlegt, es könnte sich um eine Alterung der Quelle gehandelt haben.

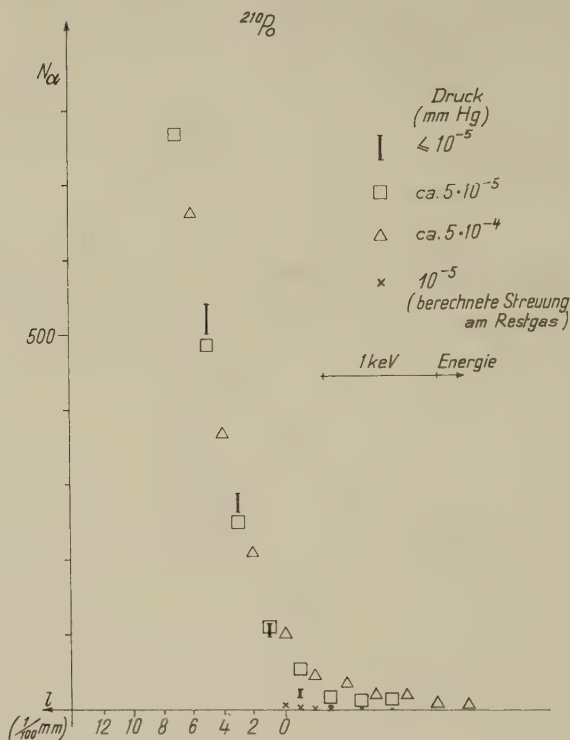


Fig. 6

Druckabhängigkeit des Linienkopfes. Die drei Linien enthalten die gleiche Zahl von Spuren und sind in Abszissenrichtung künstlich einander angepasst

Es bedeute  $\varphi$  den Winkel, den die Stossebene mit der durch Teilchenimpuls und Magnetfeld aufgespannten Ebene bildet,  $\psi$  das Azimut, bei dem der Stoss stattfindet. Unter der Annahme, dass alle  $\varphi$  bzw.  $\psi$  gleich wahrscheinlich sind, erhalten wir für die Zahl der um mindestens die Strecke  $l$  (auf der Platte) vor- oder rückgestreuten Teilchen

$$N_{\psi}(l) = i \frac{N_0}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{l}{l_0 \sin \psi} \right); \quad l_0 = \varrho \frac{m}{M}.$$

$N_0$  Teilchen würden ohne Streuung beobachtet.

Die Integration über  $\psi$  wird am besten graphisch ausgeführt. Nach Differentiation nach  $l$  folgt für  $i = 0,04$  ( $p = 10^{-5}$  mm Hg):

$l$ (mm)	$\frac{100}{N_0} \cdot \frac{\Delta N(l)}{\Delta l}$
< 0,005	0,885
0,01	0,92
0,02	0,77
0,03	0,67
0,04	0,58
> 0,045	0,25

Die Werte für  $N_0(l)$  können wir angenähert der Figur 6 entnehmen und damit  $\Delta N(l)$  pro 1/100 mm ausrechnen:

$l$ (1/100 mm)	$N_0(l)$	$\Delta N$
0	0	6,2
- 1	95	3,4
- 2	170	1,6
- 3	270	0,6
- 4	385	0

Die  $\Delta N$  gelten angenähert auch für  $+ l$  (in Richtung abnehmender Energie). Sie geben an, wieviele Teilchen durch Streuung so abgelenkt wurden, dass sie die Platte bei  $l$  trafen. Wie Figur 6 zeigt, könnten die beobachteten Kurvenformen nur dann befriedigend durch Streuung am Restgas erklärt werden, wenn der Druck etwa  $8 \cdot 10^{-5}$  mm Hg betragen hätte. Da aber während der Aufnahmen nie ein Druck von mehr als  $10^{-5}$  herrschte und die Druckabhängigkeit doch offenbar nur klein ist, kann dieser Effekt nur eine kleine Korrektur bewirken.

Wir sind deshalb der Ansicht, dass die Abweichung der beobachteten Form des Linienkopfes von der für unendlich dünne Quellen berechneten durch Bremsung der Teilchen in der nie ideal dünnen Quelle verursacht wird. Unter der Annahme, eine Quelle sei eine homogene Mischung von aktiven Atomen und Verunreinigungen (z. B. mitverdampften Oxyden usw.) der Dicke  $b$  (in keV), trifft ein Teilchen aus der Tiefe  $b$  die Platte um  $a = b \varrho/E$  (in mm) weniger weit als eines von der Quellenoberfläche.

Jede zur Plattenebene parallele Schicht der Quelle erzeugt also ihren Linienkopf, der gegen den der Oberflächenschicht entsprechend der Tiefe

verschoben ist. Der resultierende Intensitätsverlauf wird daher durch das Integral

$$I_a(x) = K \int_0^a (x - \xi)^{1/2} d\xi$$

dargestellt. Eine dicke Quelle erzeugt also einen Linienkopf wie  $I(x) = K' x^{3/2}$ , was der Beobachtung viel besser entspricht. Ist die Verschiebung  $a$  kleiner als  $1/10$  mm, so gilt

$$I_a(x) = K' [x^{3/2} - (x - a)^{3/2}],$$

wobei der zweite Term erst bei  $x = a$  beginnt.

Nun ist natürlich auch der Linienschwanz um die Strecke  $a$  verschoben, also die Basis der Linie um  $a$  verbreitert. Die Breite für unendlich dünne Quellen berechnet sich nach WALEN<sup>14)</sup> zu

$$\Delta = 2s + \varrho \left( \frac{2s+f}{h} \right)^2,$$

wobei  $2s$  die Quellenbreite,  $2f$  die Spaltbreite und  $h$  den Abstand Quelle/Spalt bedeuten. WALEN gibt auch die Form der Linien bei einigen Quellendicken an, wenn auch für eine etwas andere Anordnung. Danach scheint es nicht unvernünftig, wenn wir den Schnittpunkt der Tangente an die Niederenergieseite mit der Nulllinie als ungefähren Linienschwanz betrachten (Fig. 7). Die wirklichen Linien weichen wegen Absorption und «straggling» immer mehr oder weniger von den berechneten ab. Die so gefundene experimentelle Breite bezeichnen wir mit  $D$ . Dann ist  $b = (D - \Delta) E/\varrho$ . Diese Grössen sind für alle Quellen in der Tabelle 4 zusammengestellt:

Tabelle 4

Substanz	$\varrho$ (mm)	$E$ (keV)	$\Delta$ (mm)	$D$ (mm)	$a = D - \Delta$ (mm)	$b = (D - \Delta) E/\varrho$ (keV)
Po <sup>212</sup>	500	8785	0,323	0,352	0,029	0,51
Po <sup>214</sup>	467	7687	0,305	0,530	0,225	3,70
Bi <sup>211</sup> $\alpha_0$	435	6622	0,296	0,396	0,100	1,52
Bi <sup>212</sup> $\alpha_0$	415	6051	0,284	0,320	0,036	0,52
Po <sup>210</sup>	388	5305	0,270	0,350	0,080	1,09
Ra <sup>223</sup> $\alpha_5$	403	5714	0,28	1,48	1,20	17
Rn <sup>219</sup> $\alpha_1$	432	6551	0,30	1,72	1,42	21,5
Po <sup>215</sup>	458	7384	0,30	1,85	1,55	25
Bi <sup>211</sup> $\alpha_0$	434	6622	0,30	2,32	2,02	30,8



Wir lernen daraus einiges über die verwendeten Quellen: ThB + C war offenbar eine überaus dünne Quelle, wogegen RaB + C eine beträchtliche Dicke hatte. Die durch direkte Aktivierung erhaltene AcB + C-Quelle war nicht wesentlich dicker als das zweimal destillierte Po<sup>210</sup>. Die Linienverbreiterung durch die Rückstöße in der Actinium-Familie tritt sehr schön in Erscheinung. Da wir aber über die Verteilung der Aktivität nichts wissen, dürfen wir diesen Zahlen nicht zu viel Bedeutung beimessen.

Wir nehmen den Wert für  $a$  aus Tabelle 4 und berechnen die Funktion  $I(x) = x^{3/2} - (x - a)^{3/2}$ . Wir wählen nacheinander verschiedene Punkte  $P'$ , lassen den berechneten Wert durch Anpassen der Konstanten  $K'$  jeweils mit einem willkürlich gewählten Punkt der gemessenen Linie (etwa  $x = 0,06$  mm) übereinstimmen und sehen nach, für welchen dieser 0,01 mm auseinanderliegenden Punkte wir die geringsten Abweichungen in den übrigen Punkten erhalten. Den so festgelegten Punkt  $x = 0$  nennen wir dann den Endpunkt  $P$  der Linie. Er entspricht dem Treffpunkt eines Alpha-Teilchens, das den der Platte nähern Rand der Quelle ungebremst verlassen konnte; er ist in Figur 7 durch einen Pfeil markiert.

Ra<sup>223</sup>, Rn<sup>219</sup> und Po<sup>215</sup> ergaben keine so guten Linienprofile (Fig. 8). Zur Auswertung wurden einfach die Erfahrungen aus den Messungen mit dünnen Quellen verwendet. Die Genauigkeit muss daher schätzungsweise um die Hälfte verringert werden.

Die Zahlen der ausgewerteten Platten ( $W$ ) und der auf der jeweils besten Platte insgesamt ausgezählten Teilchen ( $Z$ ) betragen:

Substanz	W	Z
Po <sup>212</sup>	8	8100
Po <sup>214</sup>	4	7900
Bi <sup>211</sup>	2	9500
Bi <sup>212</sup>	3	4100
Po <sup>210</sup>	7	13500
Ra <sup>223</sup>	2	4100
Rn <sup>219</sup>	2	4500
Po <sup>215</sup>	2	5000

Nur bei Ra<sup>223</sup> und Po<sup>210</sup> diente ein und dieselbe Quelle zu mehr als einer Aufnahme. Die Übereinstimmung war in diesen Fällen sehr gut. Bei den übrigen existierten nirgends zwei gleich gute Aufnahmen, so dass in den Endresultaten nur die beste berücksichtigt wurde. Die Qualität einer Quelle kann man aus der Linienbreite  $D$  und der Steilheit des Kopfes beurteilen. Die Auswahl der besten Aufnahme ohne Berücksichtigung der andern drängte sich besonders dann auf, wenn kombinierte Quellen

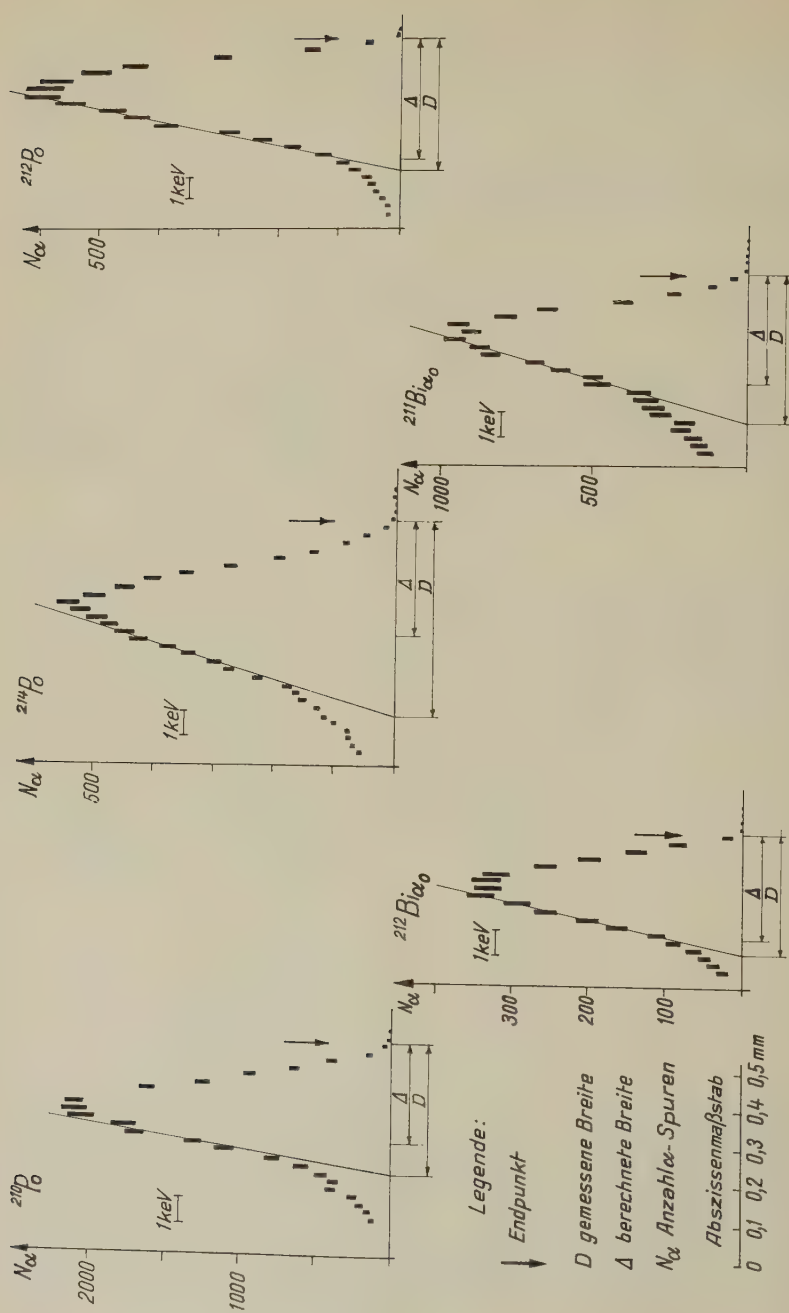


Fig. 7 Linienprofile

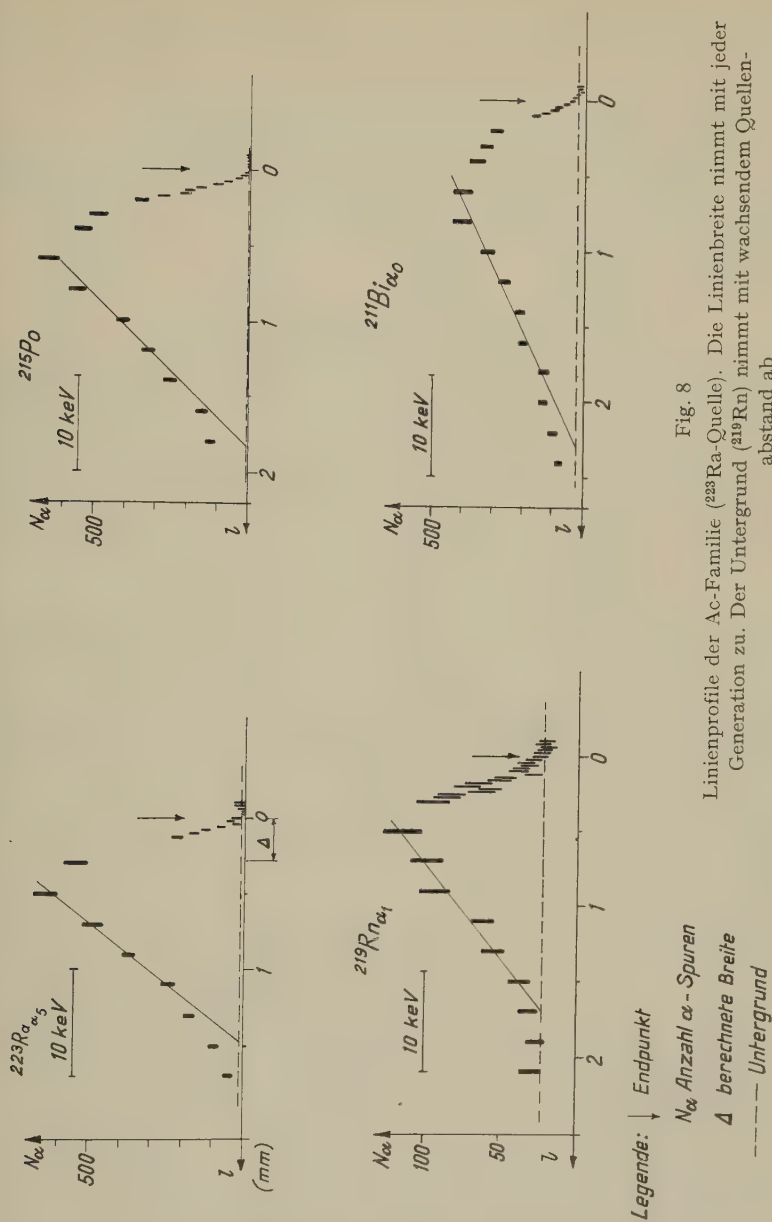


Fig. 8

Linienprofile der Ac-Familie ( $^{223}\text{Ra}$ -Quelle). Die Linienbreite nimmt mit jeder Generation zu. Der Untergrund ( $^{219}\text{Rn}$ ) nimmt mit wachsendem Quellenabstand ab

verwendet worden waren. Da ja die ThB + C-Quellen besonders dünn gemacht werden konnten, versuchten wir, eine solche auch als Unterlage

für die andern Quellen zu benützen. Man sollte erwarten, dass dann die Verschiebung der  $\text{Po}^{212}$ -Linie eine obere Grenze für die Absorption in der darübergeschichteten Quelle wäre. Dieses Verfahren hat sich indessen nicht bewährt, und alle diese Quellen waren merklich weniger gut, unerwarteterweise vor allem die darübergeschichteten. Alle diese Aufnahmen wurden schliesslich nicht verwendet. Im Falle von  $\text{Ra}^{223}$  gaben die Linien von  $\text{Bi}^{211}$  eine gute Kontrolle. Sie waren zwar durch die Rückstösse stark verbreitert, aber keineswegs verschoben.

### 8. Berechnung der Resultate und Fehler

Die magnetische Steifigkeit  $H\varrho$  wird ausser in Kilogauss  $\cdot$  cm auch noch in Megahertz  $\cdot$  cm angegeben, da es weit verbreitet ist, Magnetfelder durch die Resonanzfrequenz der Protonen zu messen.

Der Fehler der Längenmessung, d.h. in  $2\varrho$ , ist bei allen dünnen Quellen der gleiche. Da das Magnetfeld überall gleich ist, betragen die Fehler von  $H\varrho$

$$\Delta(H\varrho) = [(\varrho \Delta H)^2 + (H \Delta \varrho)^2]^{1/2}.$$

Weil  $\Delta H$  sehr klein ist, bleibt  $\Delta(H\varrho)$  nahezu konstant für alle  $\varrho$ . Unsere Werte betragen  $H = 8545$  Gauss,  $\Delta(2\varrho) = 0,0045$  cm,  $\Delta H = 0,2$  Gauss,  $\varrho_{\max} = 50$  cm.  $\Delta(H\varrho)_{\max} \approx 20$  Gauss  $\cdot$  cm oder 85 kHz  $\cdot$  cm.

Aus der magnetischen Steifigkeit  $H\varrho$  berechnen wir ferner die Energie, vorerst ohne relativistische Korrektur:

$$E'_{\text{MeV}} = \frac{2F}{M} \cdot 10^{-14} (H_{\text{Gauss}} \varrho_{\text{cm}})^2.$$

$$\text{Hier bedeuten} \quad F = (9652,19 \pm 0,11) \text{ emE/Mol}, \quad (17)$$

$$M = (4,002777 \pm 2) \text{ amE}. \quad (18)$$

Faraday und Masse des Alpha-Teilchens haben so kleine relative Fehler, dass wir setzen:

$$\Delta E'_{\text{MeV}} \approx E' \cdot 2 \frac{\Delta(H\varrho)}{H\varrho} = \frac{H}{331} \cdot 0,62 \text{ keV} \quad (\text{für } \text{Po}^{210}).$$

Aus  $E'$  berechnen wir die relativistische Korrektur und erhalten

$$E = 4,82275 \cdot 10^{-11} (H\varrho)^2 \cdot (1 - 1,34150 \cdot 10^{-4} E' + 3,6 \cdot 10^{-8} E'^2 - \dots).$$

Mit diesen Zahlen ergeben sich schliesslich die folgenden Endresultate:

Tabelle 5

Substanz	$H \varrho$ (kGauss · cm)	$H' \varrho$ (MHz · cm)	$E$ (MeV)
Po <sup>210</sup>	331,774	1412,561	5,304 81 ± 0,000 62
Bi <sup>212</sup> <sub>α<sub>0</sub></sub>	354,346	1508,665	6,050 60 66
α <sub>1</sub>	355,492	1513,545	6,089 77 66
Bi <sup>211</sup> <sub>α<sub>0</sub></sub>	370,720	1578,380	6,622 19 69
α <sub>1</sub>	360,936	1536,720	6,277 52 68
Po <sup>214</sup>	399,442	1700,663	7,686 95 75
Po <sup>212</sup>	427,060	1818,254	8,785 40 80
	± 0,020	± 0,085	
Ra <sup>223</sup> <sub>α<sub>4</sub></sub>	345,29	1470,11	5,745 5
α <sub>5</sub>	344,35	1466,11	5,714 3
α <sub>6</sub>	341,05	1452,05	5,605 3
α <sub>7</sub>	338,96	1443,18	5,537 1
Rn <sup>219</sup> <sub>α<sub>0</sub></sub>	376,16	1601,52	6,817 6
α <sub>1</sub>	368,72	1569,85	6,550 9
α <sub>2</sub>	365,12	1554,55	6,423 9
Po <sup>215</sup>	391,49	1666,79	7,384 1
	± 0,028	± 0,12	± 0,001 0

In den angegebenen Fehlern sind alle zufälligen Messfehler berücksichtigt und als voneinander unabhängige «standard errors» behandelt. Man erkennt sofort, dass das Magnetfeld fast keinen Beitrag liefert, während die Länge des Spektrographen die relativ ungenaueste Teilmessung darstellt\*). Definition der Quelle und namentlich des Linienkopfes sind die nächstwichtigen Beiträge, während alles Weitere ganz in den Hintergrund tritt. Die Fehlerabschätzung und -Berechnung soll aber unsere Aufmerksamkeit nicht von den systematischen Fehlern ablenken, unter denen die Absorption in der Quelle selbst der weitaus wichtigste ist. Deswegen sind alle Resultate eher zu klein als zu gross. Doch dürfen wir, da die Quellen alle als sehr dünn erkannt wurden, annehmen, dass die Fehler infolge Selbstabsorption wahrscheinlich nur von der Grössenordnung der zufälligen Fehler sind. Es besteht daher kein Grund, die Fehlergrenzen zu erweitern.

Hingegen wurden die Fehler bei Ra<sup>223</sup> und dessen zwei Folgeprodukten entsprechend dem viel weniger steilen Linienkopf grösser veranschlagt.

Die in der Zusammenstellung von BRIGGS<sup>8)</sup> angegebenen Fehler sind dort wegen offensichtlicher systematischer Fehler bereits um 50% ver-

\*) Vgl. die Tabellen 2 und 3.

grössert. Weiter wären noch einige genaue Relativmessungen zu erwähnen, die aber bei BRIGGS berücksichtigt sind. Ferner können wir  $\text{Po}^{210}$  mit  $\text{Bi}^{211}$  vergleichen, wenn auch nur über Umwege (alle Angaben in keV):

	$\text{Po}^{210}$	$\text{Cm}^{244}$	$\text{Cm}^{242}$	$\text{Bi}^{211}\alpha_0$	Diff.
WHITE <i>et al.</i> <sup>6)</sup>	$5305,4 \pm 1,0$	$5802,5 \pm 2,0$			497,1 keV
ASARO <i>et al.</i> <sup>19)</sup>		$5798 \pm 3$	$6110 \pm 3$		312
PILGER <sup>20)</sup>			$6110 \pm 2$	$6617 \pm 2$	507
diese Arbeit	$5304,81 \pm 0,62$			$6622,19 \pm 0,69$	$1316,1 \pm 3,6$ $1317,38 \pm 0,93$

Schliesslich sei noch die von AGAPKIN und GOLDIN<sup>21)</sup> stammende Relativmessung von  $\text{Po}^{210}$  und  $\text{Ra}^{224}$  erwähnt. BRIGGS<sup>22)</sup> hat ThX relativ zu  $\text{Po}^{214}$  bestimmt. Aus diesen beiden Messungen folgt für die Differenz  $\text{Po}^{214}$ - $\text{Po}^{210}$ :  $(2382,6 \pm 1,9)$  keV. Die vorliegende Arbeit liefert dafür  $(2382,14 \pm 0,97)$  keV, was mit jenem gut übereinstimmt. Wir vermuten deshalb, dass die Energie von  $\text{Ra}^{224} \alpha_0$  auf  $(5688,4 \pm 1,1)$  keV zu erhöhen sein wird.

Bei den Isotopen mit Feinstruktur können wir die Differenzen in der Zerfallsenergie mit den entsprechenden Gamma-Energien vergleichen (in keV):

	Zerfalls-Energie	Gamma-Energie	Ref.
$\text{Bi}^{211}$	$(1 + 4/207) 344,67 = 351,33 \pm 0,34$	$350,7 \pm 0,1$	<sup>20)</sup> *)
$\text{Bi}^{212}$		39,854	<sup>23)</sup>
$\text{Rn}^{219}$		$271,45 \pm 0,1$	} <sup>20)</sup> *)
		401,1	
$\text{Ra}^{223} \alpha_4 - \alpha_5$		$31,85 \pm 0,08$	
$\alpha_5 - \alpha_6$		$111,25 \pm 0,08$	
$\alpha_6 - \alpha_7$		$68,55 \pm 0,07$	

Diese unabhängige Kontrolle gibt sehr befriedigende Übereinstimmung.

Es gibt noch eine Menge von Alpha-Linien, deren Energie relativ zu den in dieser Arbeit neu bestimmten Werten gemessen worden ist, und die nun ebenfalls um einige keV zu erhöhen wäre. Da dies aber einer Neuauflage des Artikels von BRIGGS<sup>8)</sup> gleichkäme und entschieden den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sehen wir von solchen Berechnungen ab.

\*) Gewogene Mittelwerte nach einem Vorschlag von R. J. WALEN (private Mitteilung).



Diese Arbeit wurde französischerseits durch eine «Bourse de Broglie du Commissariat à l'Energie Atomique» und von schweizerischer Seite durch einen namhaften Beitrag der Kommission für Atomwissenschaft ermöglicht. Ich spreche auch an dieser Stelle beiden Institutionen meinen aufrichtigen und herzlichen Dank aus.

Dem Direktor des «Laboratoire de l'Aimant Permanent du C.N.R.S.», dem unvergesslichen Herrn S. ROSENBLUM sowie seinem Nachfolger, Herrn M. VALADARES, bin ich zu allerherzlichstem Dank verpflichtet für die erwiesene Gastfreundschaft und die Erlaubnis, den neuen Magneten und die übrigen Installationen des Laboratoriums während des ganzen Aufenthaltes benützen zu dürfen sowie für alle gewährte Unterstützung und anregenden Diskussionen. Herr R. J. WALLEN hat mir unermüdlich seine hervorragende Sachkenntnis und aussergewöhnliche Geschicklichkeit für die Herstellung von Quellen zur Verfügung gestellt, die das gute Gelingen der Messungen entscheidend beeinflusst haben. Grossen Dank schulde ich ferner dem Werkstattchef, Herrn G. HILAIRE, dessen stete Hilfsbereitschaft und tadellose Arbeit viel zum praktisch störungsfreien Betrieb der Apparatur beigetragen haben.

### Literaturverzeichnis

- 1) S. ROSENBLUM, J. de phys. et le Radium *7*, 438 (1930).
- 2) S. ROSENBLUM et G. DUPOUY, Comptes rendus de l'Ac. des Sc. *194*, 1919 (1932); J. de phys. et le Radium *4*, 262 (1933).
- 3) G. H. BRIGGS, Proc. Roy. Soc. (London) *A 157*, 183 (1936).
- 4) W. G. STURM and V. JOHNSON, Phys. Rev. *83*, 542 (1951).
- 5) E. R. COLLINS, C. D. MCKENZIE, and C. A. RAMM, Proc. Roy. Soc. (London) *A 216*, 219 (1953).
- 6) F. A. WHITE, F. M. ROURKE, J. C. SHEFFIELD, R. P. SCHUMAN, and J. R. HUIZENGA, Phys. Rev. *109*, 437 (1958).
- 7) G. C. HANNA in Exp. Nucl. Phys. III (Segrè ed.) Wiley, New York; Chapman & Hall, London (1959).
- 8) G. H. BRIGGS, Revs. Mod. Phys. *26*, 1 (1954).
- 9) R. J. WALLEN et G. BASTIN, C. R. du congrès int. de phys. nucl. (Paris, juillet 1958), p. 909.
- 10) F. BUMILLER, Diss. Uni. Zürich (1955).
- 11) H. W. KNOEBEL and E. L. HAHN, Rev. Sc. Instr. *22*, 904 (1951).
- 12) R. L. DRISCOLL and P. L. BENDER, Phys. Rev. *L. 1*, 413 (1958).
- 13) H. SLÄTIS, Nucl. Instr. *2*, 332 (1958).
- 14) R. J. WALLEN, Journ. Rech. C. N. R. S. *30*, 156 (1955).
- 15) G. E. OWEN, Rev. Sc. Instr. *20*, 916 (1949).
- 16) E. RUTHERFORD, J. CHADWICK, and C. D. ELLIS, Radiations from Radioactive Substances - Camb. Univ. Press (1930).
- 17) E. R. COHEN, K. M. CROWE, and J. W. M. DUMOND, The Fundamental Constants of Physics, Intersc. Publ. Inc. New York (1957).

- <sup>18)</sup> J. MATTAUCH, L. WALDMANN, R. BIERI und F. EVERLING, *Z. f. Nat. f. 11a*, 525 (1956).
- <sup>19)</sup> F. ASARO, S. G. THOMPSON, and I. PERLMAN, *Phys. Rev.* **92**, 694 (1953).
- <sup>20)</sup> R. C. PILGER, Thesis Univ. Calif. (1957).
- <sup>21)</sup> I. I. AGAPKIN and L. L. GOLDIN, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Fiz*, **21**, 909 (1957).
- <sup>22)</sup> G. H. BRIGGS, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **139**, 638 (1933).
- <sup>23)</sup> Nat. Res. Counc., Nuclear Data Tabulations, Nat. Ac. of Sciences, Washington D. C. (1957).
- <sup>24)</sup> A. RYTZ, *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.* **250**, 3156 (1960); **251**, 68 (1960); *Helv. Phys. Acta* **33**, 525 (1960).

# Zur Frage der Vorzeichenumkehr des Magnetfeldes beim Meissnereffekt

## II. Diffuse Oberflächenstreuung

von **R. Sommerhalder** und **H. Thomas**

IBM Forschungslaboratorium, Zürich

(20. XI. 1960)

*Abstract.* Our recently published calculations of the penetration of a longitudinal magnetic field through the wall of a superconducting hollow cylinder, according to Pippard's non-local theory with specular reflection of the electrons at the surfaces have been extended to cover the case of diffuse scattering of the electrons at the surfaces.

It is shown by numerical analysis that the wall thickness, above which the magnetic fields inside and outside the hollow cylinder have different signs, is about 750 Å larger, and the maximum field attenuation ratio available for experimental detection of the sign reversal, about twice as low for diffuse as for specular surface scattering. Both results do not depend upon the value of the coherence length.

Because of the strong similarity between the BCS and Pippard kernels, these results should also be fairly representative for the BCS-theory.

## I. Einleitung

In einer vorausgegangenen Arbeit (SOMMERHALDER und THOMAS 1961) haben wir zur Prüfung der nichtlokalen Theorie der Supraleitung Experimente mit supraleitenden Hohlzylindern vorgeschlagen. An lange Hohlzylinder soll aussen ein homogenes longitudinales Magnetfeld  $H_a$  angelegt werden, und es soll das in den Hohlraum eindringende Feld  $H_i$  als Funktion der Wandstärke  $D$  des Hohlzylinders bestimmt werden. Dieser Feldverlauf, insbesondere die minimal notwendige Wandstärke für negatives Verhältnis  $H_i/H_a$  (kritische Wandstärke), sowie die Wandstärke für maximales negatives Verhältnis  $H_i/H_a$  (optimale Wandstärke) wurden für den Fall des Pippardschen Kernes berechnet unter der Voraussetzung *spiegelnder* Reflexion der Elektronen an den Oberflächen.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen (REUTER und SONDHEIMER 1948) sollen die speziellen Reflexionsbedingungen an den Oberflächen keinen wesentlichen Einfluss auf den Feldverlauf haben. Es ist aber qualitativ leicht einzusehen, dass im Fall *diffuser* Oberflächenstreuung die

kritische wie auch die optimale Wandstärke nach grösseren Wanddicken verschoben werden. Da bereits verhältnismässig geringe Änderungen dieser Werte zu experimentell unangenehm kleinen negativen Abschwächungsverhältnissen  $H_i/H_a$  führen könnten, schien uns die Ausdehnung der Berechnungen der ersten Arbeit auf den Fall diffuser Streuung der Elektronen an den Oberflächen angezeigt.

## II. Berechnung der Feldabschwächung

Wir führen die gleichen Symbole und Koordinaten ein wie in der ersten Arbeit. Das Vektorpotential  $A(x)$  ist eine Lösung der Integro-Differentialgleichung

$$A''(x) = \int_0^D K(|x - x'|) \cdot A(x') \cdot dx' \quad (2.1)$$

und genügt den Randbedingungen

$$A'(0) = H_i; \quad A'(D) = H_a. \quad (2.2)$$

Die Voraussetzung diffuser Oberflächenreflexion kommt in den Integrationsgrenzen von (2.1) zum Ausdruck. Die gesuchte Verknüpfung zwischen  $H_i$  und  $H_a$  erhält man aus der Bedingung

$$A(0) = R H_i / 2. \quad (2.3)$$

Die Rechnungen sollen hier für den Pippardschen Kern

$$K(|x|) = \frac{3}{4 \xi_0 \cdot \lambda^2} \cdot \int_1^\infty \left( \frac{1}{t} - \frac{1}{t^3} \right) \cdot e^{-|x| t / \xi} \cdot dt \quad (2.4)$$

durchgeführt werden.

Führt man dimensionslose Grössen

$$s = x / \xi,$$

$$\Delta = D / \xi,$$

$$\varrho = R / \xi,$$

$$h = H_i / H_a,$$

$$\alpha = \frac{3}{4} \cdot \frac{\xi^3}{\xi_0 \cdot \lambda^2}, \quad (2.5)$$

$$F(s) = A(x) / \xi H_i,$$

$$k(|s|) = \frac{4}{3} \cdot \xi_0 \cdot \lambda^2 \cdot K(|x|)$$

ein, so transformieren sich (2.1) bis (2.4) in

$$F''(s) - \alpha \cdot \int_0^{\Delta} k(|s - s'|) \cdot F(s') \cdot ds' = 0, \quad (2.6)$$

$$F'(0) = 1; \quad F'(\Delta) = \frac{1}{h}, \quad (2.7)$$

$$F(0) = \frac{\varrho}{2} \quad (2.8)$$

und

$$k(|s|) = \int_1^{\infty} \left( \frac{1}{t} - \frac{1}{t^3} \right) \cdot e^{-|s|t} \cdot dt. \quad (2.9)$$

$F(s)$  muss linear von den Randwerten abhängen:

$$F(s) = \varphi(s) + \frac{1}{h} \psi(s). \quad (2.10)$$

Dabei sind  $\varphi(s)$  und  $\psi(s)$  Lösungen von (2.6) und genügen den Randbedingungen

$$\begin{aligned} \varphi'(0) &= 1, & \varphi'(\Delta) &= 0, \\ \psi'(0) &= 0, & \psi'(\Delta) &= 1. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Daraus folgt

$$\varphi(s) = -\psi(\Delta - s) \quad (2.12)$$

und somit lässt sich  $F(s)$  durch  $\psi(s)$  allein darstellen.

Für das Feldstärkenverhältnis  $h$  findet man

$$h = \frac{\psi(0)}{\varrho/2 + \psi(\Delta)}. \quad (2.13)$$

Zur numerischen Berechnung der Lösungsfunktion  $\psi$  im Intervall  $0 \leq s \leq \Delta$  approximieren wir  $\psi$  durch einen Polygonzug mit  $n$  gleichen Intervallen der Länge  $l = \Delta/n$ : Die Funktionswerte an den Stellen  $s = k \cdot l$  ( $k = 0, 1, \dots, n$ ) sind  $\psi(k \cdot l) = \psi_k$ ; dazwischen wird linear interpoliert. Ferner setzt man an allen inneren Punkten  $k = 1, 2, \dots, n-1$

$$\psi_k'' = \frac{1}{l^2} (\psi_{k+1} - 2\psi_k + \psi_{k-1}). \quad (2.14)$$

Zur Darstellung von  $\int_0^{\Delta} k(|s - s'|) \cdot \psi(s') \cdot ds'$  durch die Werte  $\psi_k$  führt man folgende Funktionen ein\*):

---

\*) Wir verdanken diese Idee Herrn Prof. Dr. RUTISHAUSER, Inst. für angew. Mathematik ETH.

$$\begin{aligned}
 y(x) &= -y(-x) = \int_0^x k(|t|) dt = \\
 &= \frac{2}{3} - e^{-x} \left[ \frac{2}{3} + \frac{x}{6} - \frac{x^2}{6} - \left( x - \frac{x^3}{6} \right) \cdot E(x) \right], \\
 z(x) &= +z(-x) = \int_0^x y(t) \cdot dt =
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

$$= \frac{2}{3} x - \frac{1}{4} - e^{-x} \cdot \left[ -\frac{1}{4} + \frac{5}{12} x + \frac{x^2}{24} - \frac{x^3}{24} - \left( \frac{x^2}{2} - \frac{x^4}{24} \right) \cdot E(x) \right]$$

für  $x \geq 0$ , wobei

$$E(x) = \int_0^\infty \frac{e^{-xt}}{1+t} \cdot dt. \tag{2.16}$$

Dann ist überall  $k(s) = y'(s) = z''(s)$ .

Damit wird für  $s = i \cdot l$  ( $i = 1, 2, \dots, n-1$ )

$$\begin{aligned}
 \int_0^A k(|s-s'|) \cdot \psi(s') \cdot ds' &= y(s'-s) \psi(s') \Big|_0^A - \int_0^A y(s'-s) \cdot \psi'(s') \cdot ds' = \\
 &= y_{n-i} \cdot \psi_n - y_{-i} \cdot \psi_0 - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{l} (\psi_{k+1} - \psi_k) \cdot (z_{k+1-i} - z_{k-i}), \tag{2.17}
 \end{aligned}$$

da  $\psi'(s')$  ja im Intervall  $k \cdot l < s' < (k+1) \cdot l$  konstant ist. Die Singularität von  $k(|s-s'|)$  an der Stelle  $s = s'$  macht bei der partiellen Integration wegen der Stetigkeit der Funktionen  $y(s-s')$  und  $z(s-s')$  keine Schwierigkeiten.

Mit (2.14) und (2.17) ergeben sich aus der Integrodifferentialgleichung (2.6) daher die  $n-1$  linearen Gleichungen

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\alpha \cdot l^2} \cdot [\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}] &= \psi_0 \cdot \left[ -y_{-i} + \frac{1}{l} (z_{1-i} - z_{-i}) \right] + \\
 &+ \sum_{k=1}^{n-1} \frac{1}{l} \cdot \psi_k \cdot [z_{k+1-i} - 2z_{k-i} + z_{k-1-i}] + \\
 &+ \psi_n \cdot \left[ y_{n-i} - \frac{1}{l} (z_{n-i} - z_{n-1-i}) \right].
 \end{aligned} \tag{2.18}$$



Die Randbedingungen (2.11) werden durch

$$\begin{aligned}\psi'(0) &= \frac{1}{2l} \cdot [-3\psi_0 + 4\psi_1 - \psi_2] = 0, \\ \psi'(\Delta) &= \frac{1}{2l} \cdot [3\psi_n - 4\psi_{n-1} + \psi_{n-2}] = 1\end{aligned}\tag{2.19}$$

approximiert. Durch (2.18) und (2.19) ist ein lineares Gleichungssystem für die  $n + 1$  Funktionswerte  $\psi_i$  gegeben. Es wurde für  $n = 25$  Teilintervalle auf der elektronischen Rechenmaschine ERMETH aufgelöst, in einigen Beispielen zur Überprüfung der Rechengenauigkeit für  $n = 45$ .

Im Gültigkeitsbereich des von PETER 1958 angegebenen Iterationsverfahrens stimmen die Lösungen unseres Gleichungssystems sehr gut mit seiner Formel überein.

### III . Resultate

Das Verhältnis  $H_i/H_a$  des in den Hohlraum eindringenden Magnetfeldes  $H_i$  zum äusseren angelegten Feld  $H_a$  in Abhängigkeit von der Wandstärke  $D$  des Hohlzylinders ist in Figur 1 aufgezeichnet für die gleichen zwei Parametersätze wie im Fall der elastischen Oberflächenstreuung:

- a) Radius des Hohlzylinders  $R = 1$  cm, Eindringtiefe der Londontheorie  $\lambda = 500$  Å, Kohärenzlänge  $\xi = \xi_0 = 2500$  Å (BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER 1957). Dies entspricht dem Fall einer ungestörten Zinnschicht.
- b)  $R = 1$  cm,  $\lambda = 500$  Å,  $\xi = 1000$  Å. Dies entspricht dem Fall einer Zinnschicht mit einem Störungsgehalt, wie er in realen Schichten vorhanden ist (SCHAWLOW 1958, JAGGI und SOMMERHALDER 1960).

Negative Verhältnisse  $H_i/H_a$  treten in der ungestörten Schicht erstmals für Schichtdicken  $D \approx 2150$  Å auf, in der gestörten für  $D \approx 5400$  Å. Diese kritischen Wandstärken sind zu vergleichen mit den entsprechenden Schichtdicken  $D \approx 1400$  Å resp.  $D \approx 4650$  Å im Fall der spiegelnden Reflexion der Elektronen an den Oberflächen. Es ergibt sich somit, dass *unabhängig* von der Kohärenzlänge die kritische Wandstärke bei diffuser Oberflächenreflexion um rund 750 Å grösser ist als bei spiegelnder Oberflächenreflexion.

Das optimale Feldstärkenverhältnis  $H_i/H_a$  ist in der ungestörten Schicht  $H_i/H_a \approx -5 \cdot 10^{-7}$ , in der gestörten  $H_i/H_a \approx -4 \cdot 10^{-9}$ . Die entsprechenden Feldstärkenverhältnisse bei spiegelnder Oberflächenreflexion sind  $H_i/H_a \approx -1 \cdot 10^{-6}$  resp.  $H_i/H_a \approx -8 \cdot 10^{-9}$ , also *unabhängig* von der Kohärenzlänge etwa zweimal kleiner bei diffuser Oberflächenstreuung

Die starke Ähnlichkeit des Pippardschen Kerns mit demjenigen der BCS-Theorie lässt erwarten, dass die speziellen Annahmen über die Reflexion der Elektronen in den Oberflächen auch dort nicht von grösserem Einfluss auf den Vorzeichenwechsel des Magnetfeldes in dünnen supraleitenden Schichten sind.

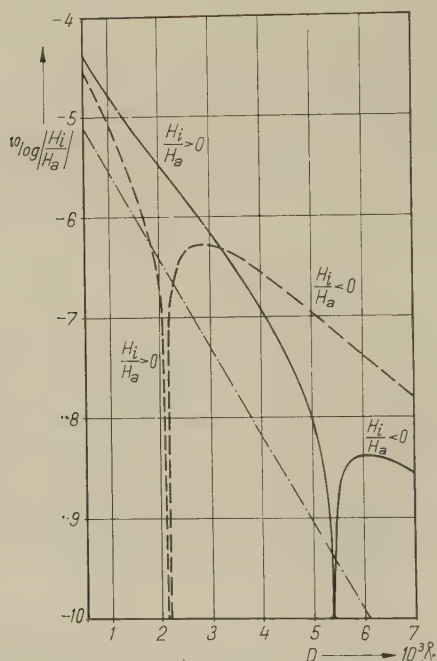


Fig. 1

Verhältnis der inneren zur äusseren Feldstärke  $H_i/H_a$   
in Funktion der Schichtdicke  $D$ . Radius des Hohlzylinders  $R = 1$  cm.

- · — · — London'sche Theorie ( $\lambda = 500$  Å).
- - - Pippardsche Theorie ( $\xi = \xi_0 = 2500$  Å,  $\lambda = 500$  Å).
- · - · - Pippardsche Theorie ( $\xi_0 = 2500$  Å,  $\xi = 1000$  Å,  $\lambda = 500$  Å).

In Figur 2 ist die Ortsabhängigkeit des Feldverlaufs für die Schichtdicke  $D = 6000$  Å und für die Parameterwerte  $\xi_0 = 2500$  Å;  $\xi = 2500$  Å bzw.  $\xi = 1000$  Å aufgezeichnet. Im ersteren Fall wechselt das Magnetfeld sein Vorzeichen grössenordnungsmässig in der Schichtmitte, im letzteren Fall innerhalb der ersten 100 Å vom Innenrand des Hohlzylinders aus gerechnet.

Für wesentlich dünnere Schichten kann der entsprechende Kurvenverlauf der Formel von PETER 1958 entnommen werden.

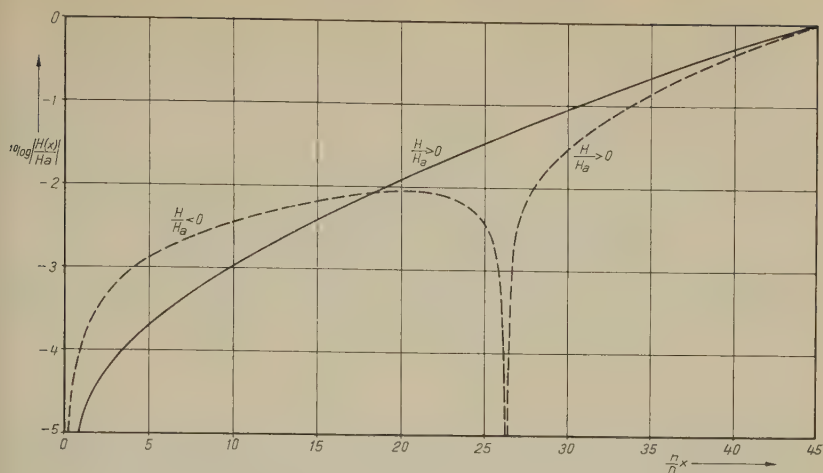


Fig. 2

Ortsabhängigkeit des Magnetfeldes  $H(x)$  in der Wand des Hohlzylinders.  $H_a$  = angelegtes äusseres Magnetfeld; Wandstärke  $D = 6000 \text{ \AA}$ , Anzahl der Teilintervalle  $n = 45$ , Radius des Hohlzylinders  $R = 1 \text{ cm}$ .

— — — Pippardsche Theorie ( $\lambda = 500 \text{ \AA}$ ,  $\xi = \xi_0 = 2500 \text{ \AA}$ ),

— — — Pippardsche Theorie ( $\lambda = 500 \text{ \AA}$ ,  $\xi_0 = 2500 \text{ \AA}$ ,  $\xi = 1000 \text{ \AA}$ ).

Wir danken Herrn Prof. Dr. RUTISHAUSER, Institut für angewandte Mathematik ETH, für seine wertvolle Unterstützung herzlich.

### Literaturverzeichnis

BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER, Phys. Rev. *108*, 1175 (1957).

R. JAGGI und R. SOMMERHALDER, Helv. Phys. Acta *33*, 1 (1960).

M. PETER, Phys. Rev. *109*, 1857 (1958).

G. E. H. REUTER und E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc. A *195*, 336 (1948).

A. L. SCHAWLOW, Phys. Rev. *109*, 1856 (1958).

R. SOMMERHALDER und H. THOMAS, Helv. Phys. Acta *34*, 29 (1961).

# Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung auf das Kernresonanzspektrum von Phenolen

von Iris Gränacher

Physikalisches Institut der Universität Basel

(4. I. 1961)

*Summary.* High resolution nuclear magnetic resonance spectra of the OH-hydrogen and the ring-hydrogen nuclei of phenols have been observed in a large number of solvents.

In the first part of this paper the chemical shifts of the hydrogen-bonded hydroxyl-proton of phenol are correlated with the corresponding shifts of the infrared absorption band. It is shown that there exists a linear correlation, which can be used to derive the H-bond energies from the potentialfunction of LIPPINCOTT and SCHRÖDER.

Moreover we have tried to calculate the observed shifts of the H-bonded hydroxyl-proton in the electrostatic and magnetic field of the acceptor molecule using the model of H-bonding proposed by PAOLONI.

In the second part the spectra of the ring-hydrogen nuclei of para- and ortho-substituted phenols are investigated. H-bonding produces remarkable shifts in the spectra of the aromatic ring of phenols. The spreading of a perturbation of the OH-group throughout the whole molecule, which participates in the H-bond, is discussed.

## I. TEIL

### 1. Einleitung

#### 1.1 Problemstellung

Die H-Brückenbindung ist in der anorganischen und organischen Chemie relativ häufig. Neben Infrarotspektroskopie und thermochemischen Messungen ist in den letzten Jahren auch die Kernresonanzspektroskopie als ergänzendes Hilfsmittel zum Studium der H-Brückenbindung in Flüssigkeiten herangezogen worden<sup>1-10</sup>).

Über die Natur der Wechselwirkungen, über die Elektronenstruktur und insbesondere über das Verhältnis zwischen Coulomb- und Austauschkräften in H-Brücken ist zurzeit noch wenig bekannt<sup>11-19</sup>).

Die Faktoren, die bei der H-Bindung auf die magnetische Abschirmung des Brückenprotons einwirken, sind sehr zahlreich und ihre relativen Beiträge zur chemischen Verschiebung noch wenig erforscht.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziele, im speziellen Fall der H-Brücken zwischen Phenolen und verschiedenen Lösungsmittelmolekülen Beziehungen zwischen der chemischen Verschiebung des Brückenprotons und charakteristischen Grössen der H-Bindung aufzuzeigen und weitere Anhaltspunkte über deren Elektronenstruktur zu vermitteln.

### 1.2 Die Wasserstoffbrücke

Eine H-Brücke tritt immer dann auf, wenn eine Proton-Donator-Gruppe X-H mit einer Proton-Akzeptor-Gruppe Y zusammentrifft.



Zu den Proton-Donator-Gruppen gehört zum Beispiel die OH-Gruppe von Phenol. Akzeptorwirkung besitzen die Atome N, O, F, Cl. Gehören X und Y zum gleichen Molekül, so spricht man von einer intramolekularen, andernfalls von einer intermolekularen H-Brücke. Bei schwachen Brücken in Flüssigkeiten (Bindungsenergie  $E < 10$  kcal/mol), für die der Abstand zwischen X und Y rund 3 Å beträgt, liegt das Brückenwasserstoffatom näher beim Atom X. Die Annäherung des Akzeptors bedingt eine Aufweitung der OH-Bindung und eine Verminderung der Dissoziationsenergie des Protons.

Im Infrarotspektrum beobachtet man eine Abnahme der Absorptionsfrequenz sowie eine Verbreiterung und Zunahme der integralen Intensität der OH-Schwingungsbande.

Im Kernresonanzspektrum äussert sich die Bildung einer H-Brücke durch eine chemische Verschiebung der OH-Resonanz nach kleinerem Feld, im Sinne schwächerer Abschirmung. Infolge der kleinen Bindungsenergie wechseln die Donatormoleküle häufig ihre Partner, deshalb entspricht die Lage der beobachteten OH-Resonanz dem über alle möglichen Konfigurationen gemittelten Zustand. Diese Linie erscheint im Schwerpunkt der Resonanzen des gebundenen und des freien Moleküls, sofern die Aufenthaltsdauer  $\tau$  in beiden Zuständen wesentlich kleiner ist als der reziproke Frequenzabstand  $(\Delta\nu)^{-1}$  ihrer Resonanzen:

$$\tau \ll \frac{\sqrt{2}}{\Delta\nu}.$$

### 1.3 Theorien über die Wasserstoff-Brückenbindung

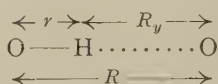
Die Theorie der H-Brücke hat sehr verschiedenartige Behandlungen erfahren. Wir wollen einen kurzen Überblick geben über die von uns benützten Theorien<sup>15-18</sup>).

LIPPINCOTT und SCHRÖDER<sup>17)</sup> beschreiben die charakteristischen Größen mit Hilfe eines Potentials, das durch wenige Parameter den experimentellen Befunden angepasst wird. Da diese Betrachtungsweise direkt den von uns gewünschten Zusammenhang zwischen Infrarotfrequenz-Verschiebung und Bindungslänge liefert und ebenso die Bindungsenergie in Abhängigkeit der Bindungslänge angibt, benützen wir diese Behandlung des Problems, obwohl damit der Mechanismus der H-Bindung nicht erklärt werden kann.

Die Bindungsenergie  $E$  einer H-Brücke ist die Differenz zwischen der totalen Energie  $E_r$  der zwei gebundenen Moleküle und ihrer Energie  $E_r$  bei beliebig grossem Abstand  $R$ .

$$E = E_r - E_{r_0}.$$

Die Abstände in der H-Brücke werden folgendermassen bezeichnet:



$r_0 = 0,97 \text{ \AA}$  ist die Länge der ungestörten Bindung.

LIPPINCOTT und SCHRÖDER setzen das Potential  $V$  dieses Systems aus drei Anteilen zusammen:

$$V = U_r + U_{R_y} + W_R.$$

$U_r$  bezeichnet das Potential der O-H-Bindung, das durch

$$U_r = D_0 \left( 1 - e^{-\frac{n(r-r_0)^2}{2r}} \right) \quad (1)$$

angenähert wird.  $U_{R_y}$  ist das Potential der H...O-Bindung:

$$U_{R_y} = -C D_0 e^{-\frac{n(R_y-r_0)^2}{2CR_y}}. \quad (2)$$

Es bedeuten:  $D_0 = 100 \text{ kcal/mol}$ , Dissoziationsenergie der OH-Bindung.  $C$  und  $n$  sind für schwache Brücken konstante Faktoren:  $C = 0,715$ ,  $n = 9,2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Durch den Ausdruck  $W_R$  wird die Wechselwirkung zwischen den beiden Sauerstoffatomen der H-Brücke berücksichtigt.  $W_R$  besteht aus einem Dispersionspotential der Form  $-B/R^m$  und einem Van der Waalschen Abstossungspotential, das durch eine Exponentialfunktion beschrieben wird. Die in  $W_R$  vorkommenden Parameter sind so gewählt, dass sich, zusammen mit dem Potential  $U_{R_y}$  und  $U_r$ , eine möglichst gute



Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Dissoziationsenergien ergibt. Für Dimere mit nicht äquivalenten Sauerstoffatomen setzen LIPPINCOTT und SCHRÖDER den Exponenten im Dispersionsanteil  $m = 1$ , während in dem von REID<sup>18)</sup> verbesserten Wechselwirkungspotential ein Ausdruck mit  $m = 6$  angegeben wird. Den wesentlichsten Beitrag zur Bindungsenergie liefert das Potential  $U_{R_y}$  und das Van der Waalssche Abstossungspotential.

In unserem Falle stammen die im Korrekturfaktor  $W_R$  vorkommenden Parameter von REID<sup>18)</sup>:

$$W_R = -\frac{259,5}{R^6} + 7,87 \cdot 10^6 \cdot e^{-5,0 R}. \quad (3)$$

Das totale Potential  $V$  der H-Bindung hat somit folgende Form:

$$V = D_0 \left( 1 - e^{-\frac{n(r-r_0)^2}{2r}} \right) - C D_0 e^{-\frac{n(R_y-r_0)^2}{2CR_y}} - \frac{259,5}{R^6} + 7,87 \cdot 10^6 \cdot e^{-5,0 R}. \quad (4)$$

Das Potential  $V$  hat die Dimension kcal/mol, die Grössen  $r$ ,  $r_0$ ,  $R_y$ ,  $R$  sind hier in Angströmeinheiten einzusetzen.

Um den Bindungsmechanismus und die spektroskopischen Effekte zu erklären, geht PAOLONI<sup>16)</sup> von der Annahme aus, dass der Bindungszustand in einer Donatorgruppe nicht durch eine reine  $\sigma$ -Wellenfunktion dargestellt werden kann, wie zum Beispiel in einer C-H-Bindung, sondern dass in der Wellenfunktion der Bindung die  $2s$ - und  $2p$ -Zustände des Brücken-Wasserstoffatoms mitbeteiligt sind. Damit lässt sich die Affinität des H-Atoms zu einer Akzeptorgruppe erklären. Auf Grund dieser Voraussetzung wird die Wechselwirkungsenergie zwischen den zwei Elektronen der X-H-Bindung und dem einsamen Elektronenpaar des Akzeptors Y berechnet. Jedem der 4 Elektronen wird eine Atomeigenfunktion (atomic orbital) zugeordnet, die eine Linearkombination von wasserstoffähnlichen  $s$ - und  $p$ -Eigenfunktionen ist. Die Verteilung der  $s$ - und  $p$ -Anteile wird durch Hybridisierungsparameter ausgedrückt. Unter der Annahme, dass in schwachen H-Brücken (Flüssigkeiten) kein Ladungstransport von der X-H-Bindung nach der  $H \cdots Y$ -Bindung stattfindet, kann die Elektronenverteilung auf die 4 Atomeigenfunktionen als Funktion der Hybridisierung ausgerechnet werden. Mit kleiner werdendem Abstand  $R$  wird die Überlappung der Eigenfunktionen des Wasserstoff- und des Akzeptoratoms stärker. Dies hat zur Folge, dass einerseits der  $p$ -Charakter der Hybrideigenfunktionen des Brückenwasserstoffs zunimmt und andererseits ein Ladungstransport eines Teils der Ladung des einsamen Elektronenpaares auf Y, zum Brückenproton hin, zustande kommt.

Das einsame Elektronenpaar, das mit Y und H auf einer Geraden liegend gedacht wird, erzeugt mit Y zusammen einen starken Dipol, dessen Länge mit zunehmender Annäherung der beiden Moleküle wächst. PAOLONI benützt experimentell bestimmte Bindungsenergiwerte, um die Hybridisierung der Eigenfunktionen der an der  $H \cdots Y$ -Bindung beteiligten Elektronen und die Ladungsverschiebung in dieser Bindung für einige Abstände  $R$  auszurechnen. Die geometrischen Grössen werden der Arbeit von LIPPINCOTT und SCHRÖDER entnommen.

Da in schwachen H-Brücken die Veränderungen der OH-Gruppe sehr wenig zur Assoziationsenergie beitragen, wird bei PAOLONI das energetische Verhalten des Systems in einem Modell betrachtet, in welchem die OH-Bindung die gleichen Eigenschaften besitzt wie im freien Molekül, an dem nur eine zusätzliche Kraft, herrührend von der  $H \cdots Y$ -Wechselwirkung, angreift.

Eine ähnliche Behandlung erfährt das Problem bei HOFACKER<sup>15)</sup>. Auch hier werden die Eigenfunktionen der Brückenelektronen aus Atomeigenfunktionen mit Hybridcharakter aufgebaut und ist mit zunehmender Wechselwirkung ein Anwachsen des  $2p$ -Charakters der Eigenfunktionen des Brücken-Wasserstoffs verknüpft. HOFACKER berechnet überdies die Polarisierung der OH-Bindung im Coulombfeld des Akzeptors und ihren Einfluss auf das Dipolmoment der OH-Bindung. Die Bindungsenergien werden hier mit einem Wechselwirkungspotential gleichen Charakters wie der Potentialansatz von LIPPINCOTT und SCHRÖDER berechnet.

#### 1.4 Theoretische Betrachtung der chemischen Verschiebung

Bei einem Protonenresonanzexperiment befindet sich die Probe im äusseren Magnetfeld  $H$ . Durch das Hineinbringen der Probe in dieses Magnetfeld wird die Elektronenhülle der Wasserstoffatome zu einer Rotationsbewegung veranlasst, die ein sekundäres Magnetfeld  $-\sigma_d \cdot H$  hervorruft.  $\sigma_d$  wird als die diamagnetische Abschirmungskonstante bezeichnet, da das induzierte Feld  $-\sigma_d \cdot H$  dem Feld  $H$  entgegengerichtet ist. Im gebundenen Atom ist die Ladungsverteilung nicht mehr kugelsymmetrisch. Dadurch wird die freie diamagnetische Rotation gestört. Es ist üblich, die so verursachte Abnahme der Abschirmungskonstante  $\sigma_d$  durch einen zusätzlichen, paramagnetischen Beitrag  $-\sigma_p$  auszu-drücken. Additiv zusammengesetzt ergeben  $-\sigma_p$  und  $\sigma_d$  die totale Abschirmungskonstante  $\sigma$ :

$$\sigma = \sigma_d - \sigma_p.$$

Das effektive Feld am Ort des Protons beträgt somit:

$$H_{\text{eff.}} = H (1 - \sigma).$$

Bei nicht isotroper Ladungsverteilung des H-Atoms, zum Beispiel in einem Molekül, wird die Abschirmungskonstante durch einen Tensor beschrieben.

Bei der Annäherung des Brückenprotons an ein Akzeptormolekül können die beiden Beiträge der Abschirmungskonstante durch folgende Effekte verändert werden:

a) Magnetische Abschirmung des Brückenprotons durch die in der Ladungswolke des Akzeptors induzierten Ströme.

b) Einfluss des elektrostatischen Feldes des Akzeptormoleküls auf die Abschirmungskonstante des Brückenprotons.

Der Einfluss der Elektronenwolke des benachbarten Moleküls (Effekt a) auf die Abschirmungskonstante wurde von HAMEKA<sup>48)</sup> untersucht. Die Rechnung führt auf folgende Abhängigkeit der Änderung  $\Delta\sigma$  der Abschirmungskonstante vom Abstand  $R_y$  des Brückenprotons vom Akzeptoratom:

$$\Delta\sigma_a = \frac{A}{R_y^2} + \frac{A'}{R_y^3} \quad (1)$$

$A$  und  $A'$  sind von den atomaren Eigenschaften des Akzeptors abhängige Größen.

HAMEKA zeigt am Beispiel der H-Brückenbindung in Ammoniak, dass dieser «intermolecular magnetic shift» nur von der Ladungsverteilung im Akzeptormolekül abhängt und die Ladung am Brückenproton für diesen Effekt keine wesentliche Rolle spielt. Bei Ammoniak ergibt sich für  $R_y = 2,4 \text{ \AA}$  eine chemische Verschiebung von 1 ppm nach kleinerem Feld.

Durch das elektrische Feld des Moleküls Y werden sowohl  $\sigma_a$  als auch  $\sigma_b$  geändert (Effekt b). Für anisotrope Moleküle gilt nach STEPHEN<sup>20)</sup>:

$$\Delta\sigma_b = - \left[ \alpha \Delta\chi \frac{1}{R_y^3} + \beta \langle E_{\parallel} \rangle + (2\gamma \langle E_{\perp}^2 \rangle + \delta \langle E_{\parallel}^2 \rangle) \right] \quad (2)$$

$\Delta\chi = \chi - \chi_{\perp}$  ist die Differenz der diamagnetischen Suszeptibilität parallel und senkrecht zur  $H \cdots Y$ -Bindung.  $\langle E \rangle$  ist das mittlere elektrostatische Feld am Ort des Wasserstoffatoms in Richtung der O-H-Bindung,  $\langle E_{\perp}^2 \rangle$  ist der quadratische Mittelwert des Feldes senkrecht zur O-H-Bindung,  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  sind Faktoren, die von den spezifischen Eigenschaften und der gegenseitigen Orientierung der Donator- und Akzeptormoleküle abhängen. Der erste Term in der Klammer ist nur für Moleküle mit grosser Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von Wichtigkeit.

Da bei einer H-Bindung der Akzeptor dem Brückenproton sehr nahe kommt, befindet sich dieses in einem relativ starken Feld ( $\langle E \rangle \sim 10^6$  e.s.C.G.S.-Einheiten) so dass in Flüssigkeiten, die H-Brücken bilden, die Bedeutung des zweiten und dritten Terms überwiegt.

Für magnetisch isotrope Moleküle fallen die beiden ersten Terme weg, da die Symmetrie des Moleküls verlangt, dass ein Vorzeichenwechsel von  $E$  die Abschirmungskonstante nicht beeinflusst:

$$\Delta\sigma_b = -\frac{1}{3} (2\gamma + \delta) E^2.$$

POPLE<sup>49)</sup> hat für das H-Atom im homogenen elektrischen Feld die Faktoren  $\gamma$  und  $\delta$  berechnet, in e. s. C. G. S.-Einheiten ist:

$$\delta = \sigma_H \cdot \frac{439}{40} \cdot \frac{a^4}{e^2}, \quad \gamma = \sigma_H \cdot \frac{193}{15} \cdot \frac{a^4}{e^2}; \quad (3)$$

$$\sigma_H = \frac{e^2}{3 m c^2 a} = 17,75 \cdot 10^{-6}.$$

$\sigma_H$  ist die diamagnetische Abschirmungskonstante des H-Atoms ohne Feld  $E$ .

Es bedeuten:  $m$  Elektronenmasse,  $a$  Bohrscher Atomradius,  $c$  Lichtgeschwindigkeit. Ausgehend von einem einfachen Modell hat POPLE  $\Delta\sigma_b$  für den Fall einer linearen H-Brücke ausgerechnet<sup>27)</sup>. In diesem Modell wird das Akzeptoratom mit dem einsamen Elektronenpaar durch einen Dipol der Länge  $0,11 \text{ \AA}$  ersetzt, der in der Verlängerung der OH-Bindung liegt. Das elektrostatische Feld im Abstand  $R_y$  und die Abschirmungskonstante des OH-Protons können somit angegeben werden. Die chemische Verschiebung, die sich auf Grund dieses Modelles ergeben, sind jedoch kleiner ( $\sim 0,1 \text{ ppm}$ ) als die gemessenen ( $\sim 1 \text{ ppm}$ ).

BUCKINGHAM<sup>47)</sup> hat die Abschirmung für den allgemeineren Fall berechnet, wo sich das H-Atom in einem Abstand  $r$  von einer Punktladung  $q$  entfernt auf der Achse einer polaren achsialsymmetrischen Bindung befindet:

$$\Delta\sigma_b = -\sigma_H \left[ \frac{881}{36} \frac{a^4 q}{e^2 r^2} E_z + \frac{881}{72} \frac{a^4}{e^2} E^2 \right]. \quad (4)$$

$E_z$  bedeutet die Feldkomponente in Richtung der Bindung,  $E$  das totale, als homogen angenommene Feld am Ort des H-Atoms.

Aromatische Moleküle weisen eine grosse diamagnetische Suszeptibilität in der zur Ringebene senkrechten Richtung und eine paramagnetische Suszeptibilität in den zur Ringebene parallelen Richtungen auf, in Benzol ist zum Beispiel  $\Delta\chi = -9 \cdot 10^{-29} \text{ e. m. C. G. S.-Einheiten}$ .

Ist an einer H-Bindung ein aromatisches Molekül beteiligt, kann somit unter Umständen auch der erste Term von (2) eine Rolle spielen.

Bei der Diskussion unserer Messresultate werden wir untersuchen, welche dieser verschiedenartigen Effekte für die beobachteten chemischen Verschiebungen wesentlich sind.

## 2. Messungen

### 2.1 Apparatives

Alle Messungen wurden auf einem Kernresonanzspektrographen der Firma VARIAN ASSOCIATES, Typ V 4311, mit einer Senderfrequenz für Protonen von 56,4 MHz durchgeführt. Das Auflösungsvermögen beträgt  $10^{-8}$ . Die untersuchten Substanzen waren alle analysenrein. Die Empfindlichkeitsgrenze der Apparatur liegt bei einer Konzentration von 0,05 mol/l für Moleküle mit einem Molekulargewicht von rund 100.

### 2.2 Messung der chemischen Verschiebung der OH-Linie von Phenol

Bei den folgenden kernmagnetischen Untersuchungen von H-Brücken werden zwei Parameter geändert, die die Lage der OH-Linie beeinflussen: das Lösungsmittel und die Konzentration. An anderer Stelle<sup>33, 29</sup>) wurde schon auf die ausgeprägte Protonen-Donator-Eigenschaft der Phenole und auf die verschiedenen Typen der Lösungsmittel hingewiesen. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, besteht eine deutliche Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung und dem pK-Wert des Lösungsmittels.

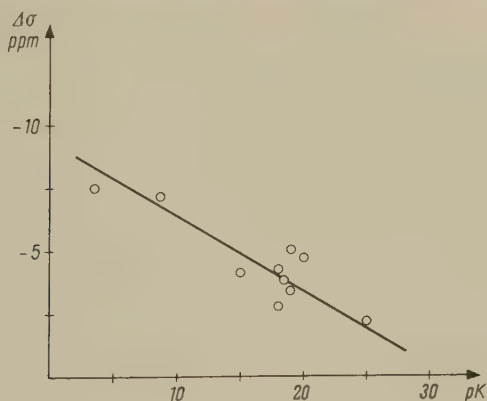


Fig. 1

Chemische Verschiebung  $\Delta\sigma$  der OH-Resonanz in Phenol als Funktion der Basizitätskonstante  $pK$  des Lösungsmittels. Die Phenolkonzentration beträgt 0,01–0,02 Molenbruch. Bezugspunkt: Lage der OH-Linie im Phenol-Gas.

Um Störungen durch Eigenassoziation möglichst auszuschliessen, wurden diese Messungen bei kleinen Phenolkonzentrationen (0,01–0,02 Molenbruch) durchgeführt. In Tabelle 1 sind die beobachteten chemischen Verschiebungen den in den entsprechenden Lösungsmitteln gemessenen Infrarotverschiebungen gegenübergestellt.



Tabelle 1  
Infrarotfrequenz- und chemische Verschiebung der OH-Gruppe von Phenol in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Formel	Konzentration von Phenol Molenbruch	Chemische Verschiebung $\Delta\sigma$ ppm	Verschiebung der Infrarotbande $\Delta k$ cm <sup>-1</sup>	Basizitäts- konstante $pK^{23}$
<i>Indifferente Lösungsmittel:</i>					
Tetrachlorkohlenstoff . . . .	CCl <sub>4</sub>	0,005	gegen Gas	OH-Schwingung des Phenolgases $k_0 = 3654$ cm <sup>-1</sup>	
Cyclohexan . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,01	-0,5	43 (25)	
n-Hexan . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,01	-0,8	35 (25)	
Schwefelkohlenstoff . . . .	CS <sub>2</sub>	0,01	-0,8	32 (25)	
Äthylenchlorid . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,01	-1,2	71 (25)	
			-1,2	60 (26)	
<i>Akzeptoren:</i>					
Nitrobenzol . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0,02	-2,2 ± 0,25	150 (26)	25
Phenol-Dimer in CCl <sub>4</sub> . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	0,07	-2,3	182 (41)	
Äthylacetat . . . . .	CH <sub>3</sub> · CO · O · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,02	-3,4 ± 0,25	193 (25)	19
Aceton . . . . .	CH <sub>3</sub> · CO · CH <sub>3</sub>	0,01	-4,2	318 (26)	18
Dioxan . . . . .	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	0,01	-3,8	339 (25)	18,5
Äthyläther . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · O · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,01	-4,1	310 (25)	15
Tetrahydrofuran . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	0,02	-4,3	320 (39)	
Acetophenon . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CO · CH <sub>3</sub>	0,02	-4,7	390 (26)	20
Acetonitril . . . . .	CH <sub>3</sub> · CN	0,02	-2,7	176 (25)	18
Dimethylsulfoxyd . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	0,02	-5,2	324 (39)	
Methylthiocyanat . . . .	CH <sub>3</sub> SCN	0,02	-2,9	230 (26)	
Cyclohexanon . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0,02	-4,1 ± 0,25	176 (25)	
Benzaldehyd . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CO · H	0,02	-5,0	234 (39)	19
Pyridin . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	0,20	-7,1	580 (26)	8,5
Triäthylamin . . . . .	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,50	-7,5 ± 0,3	520 (45)	3,5
Benzol . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,005	-0,5 ± 0,15	95 (25)	



Die chemische Verschiebung wurde vom Signal des Phenolmonomers in Tetrachlorkohlenstoff aus gemessen. Als Referenzlinie wurde jeweils die Linie des para-Protons im Phenolring benützt. Die Genauigkeit dieser Messungen beträgt  $\pm 0,1$  ppm, wo dies nicht zutrifft, sind die Fehler eingezeichnet. Aus dem Zusammenhang zwischen Infrarotfrequenz- und Kernresonanzverschiebung wurde nachträglich auf die Lage der OH-Linie im gasförmigen Phenol extrapoliert.

Es ergab sich ein Feldunterschied zwischen dem monomeren gelösten und gasförmigen Phenol von  $(0,5 \pm 0,1)$  ppm. Die in der Tabelle 1 aufgeführten chemischen und Infrarot-Verschiebungen beziehen sich somit auf die OH-Resonanz im Phenol-Gas. Die Werte verschiedener Autoren für die Infrarotfrequenzen weisen teilweise ziemlich grosse Unterschiede auf. Wir benützten vorwiegend die Angaben von BELLAMY<sup>25)</sup> und WILKINSON<sup>26)</sup>, deren Messungen zum Teil mit einem Lithium-Fluorid-Prisma durchgeführt worden sind. BELLAMY gibt einen Fehler von  $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$  an.

Figur 2 zeigt die relative Frequenzverschiebung im Infrarotspektrum als Funktion der chemischen Verschiebung des Brückenprotons von Phenol. Die schwarzen Punkte gelten für jene Lösungsmittel, in denen das Akzeptoratom Y ein Sauerstoff ist, die Kreise für alle übrigen.

### 2.3 Chemische Verschiebung der OH-Linie von Phenol in Benzollösung

Auf Grund der Verschiebung der Infrarot-Schwingungsbande ( $\Delta k = 95 \text{ cm}^{-1}$ ) scheint Phenol eine leichte Wechselwirkung mit Benzol einzugehen<sup>25, 38)</sup>. Da Benzol aber kein Akzeptoratom besitzt, kann nur eine Wechselwirkung der OH-Gruppe mit den  $\pi$ -Elektronen des Benzolringes stattfinden<sup>25)</sup>. Das Wasserstoffatom der Donatorgruppe könnte sich zum Beispiel hauptsächlich in der Umgebung der Achse des Benzolringes aufhalten. In diesem Falle müsste die diamagnetische Abschirmung der  $\pi$ -Elektronen im Kernresonanzspektrum sichtbar werden. Man würde erwarten, dass die OH-Linie um rund 1 ppm nach höherem Feld verlagert ist<sup>40)</sup> gegenüber dem monomeren Zustand in Tetrachlorkohlenstoff. Wir untersuchen deshalb in Fig. 3 die Lage der OH-Linie in den Lösungsmitteln Tetrachlorkohlenstoff und Benzol in Abhängigkeit der Phenolkonzentration C unterhalb 0,1 Molenbruch.

Wie Fig. 3 zeigt, liegt die OH-Resonanz von Phenol in verdünnter Lösung in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, innerhalb der Messgenauigkeit, gleich weit von der Linie des para-Protons entfernt. Da somit, bei Phenolkonzentrationen unterhalb 0,01 Molenbruch, in Benzollösung der gemessenen Verschiebung der Infrarotschwingungsbande keine chemische Verschiebung der OH-Linie gegenüber ihrer Lage in Tetrachlorkohlenstoff entspricht, stellt dieses Beispiel eine Ausnahme der in Fig. 2 festgestellten Relation dar.

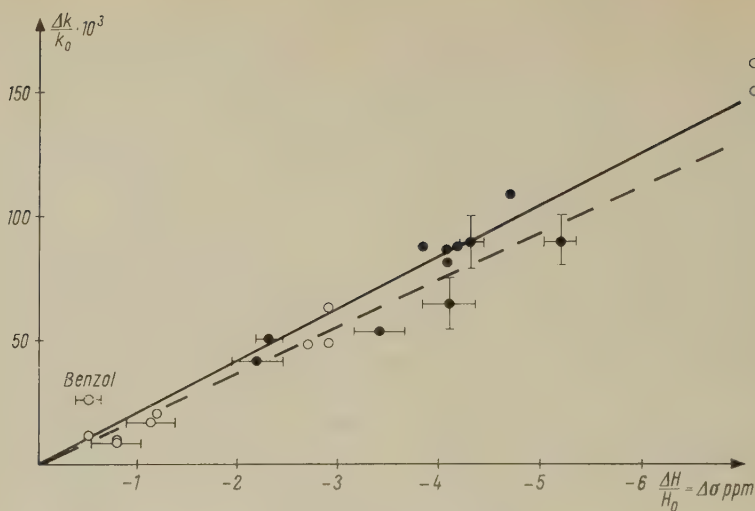


Fig. 2

Infrarotfrequenzverschiebung der OH-Schwingungsbande als Funktion der chemischen Verschiebung der OH-Resonanz von Phenol (—) und Wasser (---) (--- gemessen von G. MAVEL<sup>21)</sup>) in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Phenolkonzentration beträgt 0,01–0,02 Molenbruch.

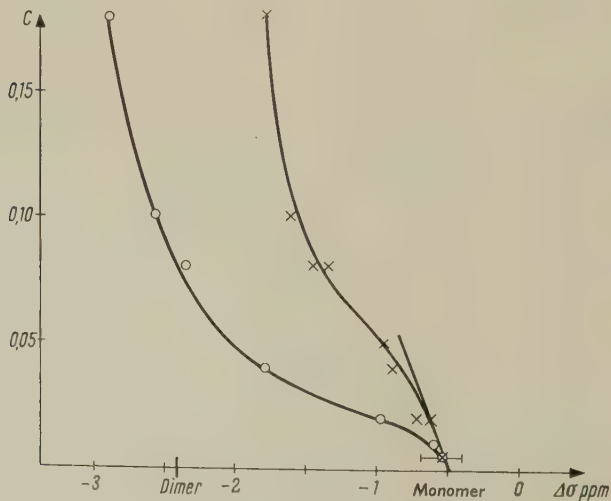


Fig. 3

Chemische Verschiebung zwischen dem para- und dem OH-Proton von Phenol in  $\text{CCl}_4$  (○) und in  $\text{C}_6\text{H}_6$  (×) bei verschiedenen Phenolkonzentrationen C. In gasförmigem Phenol liegt die OH-Linie bei  $\Delta \sigma = 0$  ppm.

### 3. Auswertung der Messresultate

#### 3.1 Bindungsenergie

Um einen Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie der H-Brücke und der chemischen Verschiebung zu finden, benützen wir die empirisch gefundene lineare Beziehung zwischen Infrarotfrequenz- und chemischer Verschiebung und die Potentialfunktion von LIPPINCOTT und SCHRÖDER<sup>17)</sup>, mit der die Bindungsenergie befriedigend aus der Frequenzverschiebung der Infrarot-Bande ausgerechnet werden kann. Da dieses Potential eine Funktion des Abstandes  $R$  der beiden Sauerstoffatome und der Aufweitung  $\Delta r$  der OH-Bindung ist, muss zuerst eine Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung und den Bindungslängen der H-Brücke gefunden werden.

Zu diesem Zweck verwenden wir die Kurve von LIPPINCOTT und SCHRÖDER, die die Frequenzverschiebung in Funktion der Länge  $R$  gibt und ersetzen dort auf Grund von Fig. 2 die Werte für  $\Delta k$  durch diejenigen von  $\Delta\sigma$ .

Fig. 4 zeigt den Verlauf von  $\Delta k$  und  $\Delta\sigma$  in Funktion des Abstandes  $R$ .

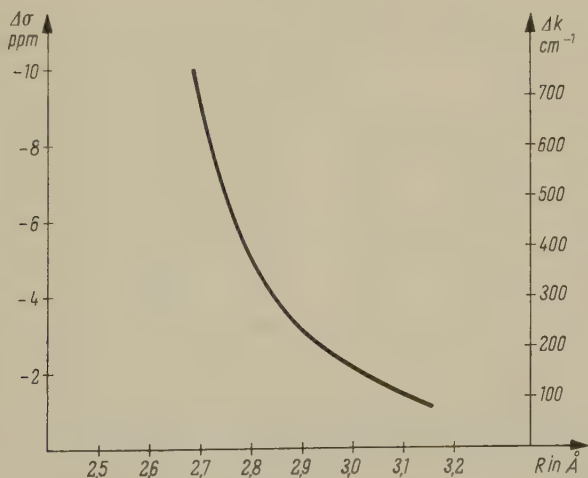


Fig. 4

Chemische Verschiebung  $\Delta\sigma$  und Verschiebung der Infrarotwellenzahl  $\Delta k$  als Funktion der Distanz  $R$  der Atome X und Y.  $\Delta k(R)$  stammt von LIPPINCOTT und SCHRÖDER.

In Fig. 5 ist die Änderung  $\Delta\sigma$  in Abhängigkeit der Verlängerung  $\Delta r$  der OH-Bindung dargestellt.  $\Delta r = r - r_0$ , wobei  $r_0 = 0,97 \text{ \AA}$  die Länge der ungestörten OH-Bindung ist.

Die Relation zwischen  $\Delta\sigma$  und  $\Delta r$  ist linear bis zu  $\Delta r < 0,04 \text{ \AA}$ . Punkte, für die  $\Delta r > 0,04 \text{ \AA}$  bzw.  $R < 2,8 \text{ \AA}$  und  $r > 1,00 \text{ \AA}$  ist, liegen nicht mehr auf der Geraden. Die Punkte (•) wurden ausgehend von der linearen Beziehung zwischen  $\Delta\sigma$  und  $\Delta k$  aus der Theorie von LIPPINCOTT und SCHRÖDER ermittelt. Ihre Lage wird gut durch die empirische Kurve (Fig. 5)

$$\sigma = \sigma_0 e^{-6,8 \Delta r} \quad (1)$$

angenähert.

$\sigma_0$  ist die Abschirmungskonstante des OH-Protons im Phenolgas,  $\sigma_0 = 27 \text{ ppm}$ ,  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ .  $\Delta r$  ist hier in Ångströmeinheiten einzusetzen.

Der Quotient aus der Steigung der Geraden und  $\sigma_0$  ergibt den Zahlenfaktor im Exponenten:  $6,8 \text{ \AA}^{-1}$ .

Wir erhalten mit (1) einen Ausdruck für die Abschirmungskonstante, der von der Aufweitung der OH-Bindung und somit indirekt von der Stärke der H-Brücke abhängt.

In der folgenden Tabelle 2 sind die mit Hilfe von Fig. 2 ermittelten und die mit Formel (1) berechneten Werte für  $\Delta\sigma$  zusammengestellt:

Tabelle 2

$R$ Å	$r$ Å	$\Delta r$ Å	$\Delta k$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\sigma$ aus Fig. 2 ppm	$\Delta\sigma$ aus Gl. (1) ppm
3,03	0,980	0,010	140	-1,90	-1,8
2,98	0,985	0,015	182	-2,50	-2,7
2,85	0,990	0,020	300	-4,00	-3,5
2,82	0,995	0,025	318	-4,25	-4,3
2,79	1,00	0,030	400	-5,35	-5,1
2,75	1,01	0,040	500	-6,65	-6,5
2,70	1,02	0,050	600	-8,00	-7,9
2,68	1,03	0,055	680	-9,00	-8,5

Wir haben somit einen Weg gefunden, um die zur chemischen Verschiebung  $\Delta\sigma$  gehörenden Werte  $R$  (Fig. 4) und  $\Delta r$  (Formel (1) bzw. Fig. 5) zu finden, und wir können nun die Bindungsenergie  $E$  (Abschnitt 1.3) ausrechnen.

$$E = -D_0 \left( 1 - e^{-\frac{n(\Delta r)^2}{2(\Delta r + r_0)}} \right) + C D_0 e^{-\frac{n(R - \Delta r - 2r_0)^2}{2C(R - \Delta r - r_0)}} + \frac{259,5}{R^6} - 7,87 \cdot 10^6 \cdot e^{-5,0 R} \quad (2)$$

Dissoziationsenergie der OH-Bindung:  $D_0 = 100 \text{ kcal/mol}$ . Die Bindungsenergie wird hier in kcal/mol angegeben.

In Tabelle 3 sind die Energiewerte, die auf Grund unserer empirischen Beziehung aus der chemischen Verschiebung der OH-Linie ermittelt wurden, zusammengestellt:

Tabelle 3

$\Delta k$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta\sigma$ ppm	Bindungsenergie der H-Brücke in kcal/mol			
		HOFACKER	PAOLONI	aus $\Delta\sigma$ ermittelt	experimentelle Werte
140	1,90		2,9	2,2	
182	2,50			2,9	
300	4,00	4,8	5,1	4,6	$3,9 \pm 0,2$ (37)
318	4,25	5,4		6,5	
600	8,00	9,1	7,4	8,6	7,0 (42)

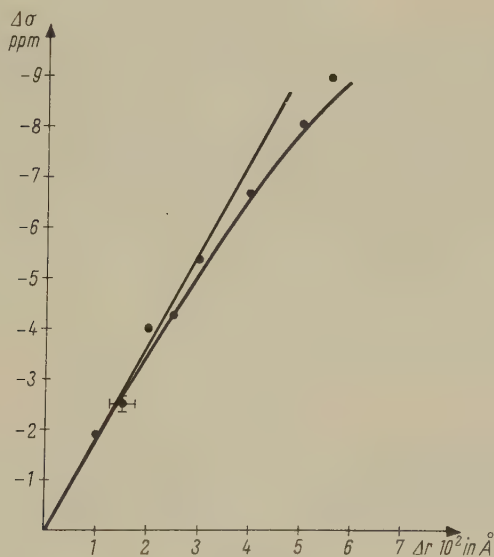


Fig. 5

Chemische Verschiebung  $\Delta\sigma$  und Streckung  $\Delta r$  der OH-Bindung.

### 3.2 Theoretische Deutung der chemischen Verschiebung

Bei der Betrachtung der durch die H-Bindung verursachten chemischen Verschiebung wollen wir die Beiträge der in 1.4 berücksichtigten Effekte einzeln untersuchen. Zur Berechnung des «intermolecular magnetic shift» übernehmen wir die Methode von HAMEKA<sup>48)</sup>.

Wir setzen voraus, dass das OH-Proton, das Akzeptoratom und das einsame Elektronenpaar auf einer Geraden liegen. Um die Ladungsdichte des Akzeptoratoms auszurechnen, benützen wir jedoch anstelle von Hartree-Eigenfunktionen die leichter integrierbaren Slater-Atom-Eigenfunktionen<sup>30, 46</sup>:

$$\Psi(2s) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \frac{1}{r} s(r), \quad (3)$$

$$\Psi(2p) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} p(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi),$$

wobei in der Slaterschen Näherung

$$s(r) = p(r) = \sqrt{\frac{z^5}{4\pi}} r^2 e^{-1/2 z r}$$

ist.  $r$  ist hier in Einheiten des Bohrschen Atomradius angegeben.  $\Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$  beschreibt die Winkelabhängigkeit der Atomeigenfunktionen, welche in die Theorie nicht eingeht.

Als Akzeptor wählen wir das Sauerstoffatom mit der Slaterschen effektiven Kernladungszahl  $z = 4,55$  und berechnen den «intermolecular magnetic shift», der durch ein ungebundenes O-Atom, das sich im Abstand  $R_y$  vom Brückenproton entfernt befindet, verursacht wird. Nach HAMEKA erhalten wir in diesem Falle folgende Gleichung für  $\Delta\sigma_a$ :

$$\Delta\sigma_a = -\frac{\sigma_H}{4} \left\{ 2 \int_0^R \frac{r s(r) p(r)}{R_y^2} dr + \frac{12}{5} \int_0^{R_y} \frac{r^2 p^2(r)}{R_y^3} dr - 4 \int_{R_y}^{\infty} \frac{s^2(r) + 3 p^2(r)}{r} dr \right\}. \quad (4)$$

Setzen wir in obige Formel (4) die Radialteile der Slaterschen Eigenfunktionen ein und integrieren diesen Ausdruck, so erhalten wir die Koeffizienten  $A$  und  $A'$  (Abschnitt 1.4, Formel (1)). Damit ergibt sich:

$$\Delta\sigma_a = -\frac{\sigma_H}{4} \left\{ \frac{2,8}{R_y^2 z} + \frac{10,8}{R_y^3 z^2} \right\}. \quad (5)$$

In Formel (5) ist  $R_y$  in Ångströmeinheiten einzusetzen.

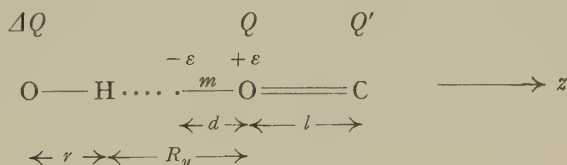
Wir wollen nun den Beitrag  $\Delta\sigma_b$  betrachten, der vom elektrostatischen Feld des Akzeptors herrührt. Ohne elektrostatisches Feld, das heisst im nicht assoziierten Zustand, befindet sich das H-Atom in einem Abstand  $r_0 = 0,97 \text{ Å}$  vom OH-Sauerstoff mit der Ladung  $q$ . Aus dem Dipolmoment der OH-Bindung = 1,50 Debye ergibt sich für  $q$  folgender Wert:  $q = -1,55 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.C.G.S.}$



Im assoziierten Zustand tragen folgende Einflüsse zum elektrischen Feld am Ort des Brückenprotons bei: Der Sauerstoff des Akzeptors befindet sich in einer C=O-Bindung mit dem Dipolmoment  $\mu = 2,4$  Debye und der Länge  $l = 1,2$  Å. Die Ladung auf dem Sauerstoffatom beträgt somit  $Q = -2,0 \cdot 10^{-10}$  e.s.C.G.S., diejenige auf dem Kohlenstoffatom  $Q' = +2,0 \cdot 10^{-10}$  e.s.C.G.S. Da die Dipollänge vergleichbar ist mit dem Abstand  $R_y$ , ist das Feld am Ort des Brückenwasserstoffatoms die Summe der Felder der beiden Punktladungen  $Q$  und  $Q'$ .

Das gegen den Brückenwasserstoff hin gerichtete einsame Elektronenpaar gibt zu einem Dipolmoment  $m$  Anlass, dessen Länge  $d$  und Ladung  $\epsilon$  von der Hybridisierung des Elektronenpaares abhängig ist. Dieses Dipolmoment lässt sich auf Grund der Ergebnisse und Annahmen von PAOLONI<sup>52)</sup> berechnen. In Tabelle 4 sind für verschiedene Abstände die Größen  $m$  und  $d$  sowie  $s$ , welches den Anteil s-Charakters des einsamen Elektronenpaares angibt, zusammengestellt.

Infolge der Polarisation<sup>15)</sup> der OH-Bindung im Coulombfeld des Akzeptors findet eine Zunahme  $\Delta Q$  der negativen Ladung auf dem Sauerstoffatom der OH-Bindung statt. Auch dieses induzierte Dipolmoment liefert einen kleinen Beitrag zum elektrostatischen Feld am Ort des Brückenprotons. Das Wasserstoffatom befindet sich somit in einem Feld  $E$ , das sich an Hand folgenden Modelles berechnen lässt.



$$E_z = \frac{-Q}{R_y^2} + \frac{2m}{(R_y - d/2)^3} + \frac{-Q'}{(R_y + l)^2} + \frac{\Delta Q}{r^2} \quad (6)$$

$r$ ,  $R_y$ ,  $d$  und  $l$  in cm.

Da der Dipol  $m$  in der  $z$ -Achse, das heisst in der Achse der OH-Bindung, liegt und auch die Ladungen  $Q$ ,  $Q'$  und  $\Delta Q$  auf dieser Geraden liegen, ist  $E_z = E$ .

Nach der Theorie von BUCKINGHAM verursacht ein elektrisches Feld in der X-H-Richtung immer eine Abnahme der Abschirmungskonstante. Mit der Formel von BUCKINGHAM (Abschnitt 1.4, Formel (4)) erhalten wir in unserem Fall für die Änderung der Abschirmungskonstante im elektrostatischen Feld  $E$ :

$$\begin{aligned}
 \Delta\sigma_a = -\sigma_H \frac{881}{36} \frac{a^4}{r^2} \left[ \frac{1,35 \cdot 10^{-10}}{r^2} \left( \frac{-Q}{R_g^2} + \frac{2m}{(R_g - d)^3} - \frac{Q'}{(R_g + d)^2} + \frac{\Delta Q}{r^2} \right) + \right. \\
 \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{-Q}{R_g^2} + \frac{2m}{(R_g - d)^3} - \frac{Q'}{(R_g + d)^2} + \frac{\Delta Q}{r^2} \right)^2 \right]. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Die Zahlenwerte für  $\Delta\sigma_a$  und  $\Delta\sigma_b$  sind für verschiedene Abstände  $R_g$  in Tabelle 4 zusammengestellt und mit den gemessenen Werten verglichen.

Tabelle 4

$R$ Å	$R_g$ Å	$s$ %	$d$ Å	$m \cdot 10^{18}$ e.s. CGS	$Q \cdot 10^{10}$ e.s. CGS	$Q' \cdot 10^{-6}$ e.s. CGS	$\Delta\sigma_a$ ppm	$\Delta\sigma_b$ ppm	$\Delta\sigma$ ppm total	$\Delta\sigma$ ppm gemessen
3,10	2,13	0	0	0	-0,15	0,10	0,85	0,26	1,11	-1,3
3,03	2,08	3	0,07	0,63	0,16	0,27	0,94	0,72	1,66	-1,9
2,92	1,99	10	0,19	1,67	0,19	0,64	1,05	1,86	2,91	-2,8
2,85	1,86	20	0,25	2,14	0,20	0,98	1,15	3,02	4,17	-3,9
2,79	1,79	33,3	0,30	2,45	0,23	1,29	1,25	4,25	5,50	-5,3

Da die Länge der OH-Bindung durch die H-Brückenbildung um  $\Delta r$  vergrössert wird, ändert sich das durch den Ringstrom der  $\pi$ -Elektronen des Phenolringes erzeugte Magnetfeld am Ort des Brückenprotons. Die dadurch bedingten Veränderungen der Abschirmungskonstante erweisen sich als vernachlässigbar. Nimmt man als mittlere Entfernung des OH-Protons vom Mittelpunkt des Phenylringes einen Wert von 3 Å an, so bedeutet eine Vergrösserung dieser Distanz um 0,5 Å eine chemische Verschiebung von nur 0,15 ppm nach höherem Feld<sup>40)</sup>.

### 3.3 Berechnung der Gleichgewichtskonstante zwischen monomerem und dimerem Phenol in Benzol

Aus den Messungen in Fig. 3 geht hervor, dass die OH-Resonanz von Phenol bei Konzentrationen unterhalb 0,01 Mb (Molenbruch) in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  gleich weit von der Linie des para-Protons von Phenol entfernt liegt. Da im Infrarotspektrum ein Unterschied in der Wellenzahl von  $\Delta k = 95 \text{ cm}^{-1}$  in Benzol gemessen wird, bildet dieser Fall eine Ausnahme der in 2.2 gefundenen Relation zwischen chemischer Verschiebung und Infrarotfrequenz-Verschiebung.

Aus der Steigung der Tangente in Fig. 3 bei unendlicher Verdünnung kann die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Dimerisation des Phenols in Benzol berechnet werden<sup>3)</sup>:

$$K = - \frac{1}{2 \Sigma p} \left( \frac{d(\Delta\sigma)}{dC} \right)_{C=0}.$$

$K$  ist das Verhältnis aus Dimerkonzentration  $(C - m)/2$  und Quadrat der Monomerkonzentration  $m = (\Delta\sigma/\Sigma_D) \cdot C$ :

$$K = \frac{C - m}{2 m^2}.$$

$\Sigma_D$  ist die totale chemische Verschiebung der OH-Linie zwischen der Dimer- und der Monomerlage.

Aus  $(d(\Delta\sigma)/dC)_{C=0} = -7 \text{ ppm Mb}^{-1}$  und mit  $\Sigma_D = 1,9 \text{ ppm}$  ergibt sich  $K = (2 \pm 1) \text{ Mb}^{-1}$ .

In Tetrachlorkohlenstoff<sup>3)</sup> ist  $K = (9 \pm 4) \text{ Mb}^{-1}$ .

Der kleine Wert von  $K$  in Benzollösung deutet darauf hin, dass zwischen Phenol und Benzol eine Mischassoziation zustandekommt, bei welcher jedoch die magnetische Abschirmung des Phenol-OH-Protons gegenüber derjenigen des freien Phenolmoleküls nicht geändert wird. Diese Tatsache und die Feststellung, dass bei Temperaturerhöhung keine chemische Verschiebung nach kleineren Feldstärken, die dem Lösen eines Phenol-Benzolkomplexes entsprechen würde, beobachtet werden kann, erlaubt auszuschliessen, dass sich die OH-Gruppe des Phenols auf der Achse des Benzolringes befindet. In diesem Falle müsste eine chemische Verschiebung von rund 1 ppm nach höherem Feld eintreten, wie das zum Beispiel bei Chloroform-Benzolkomplexen eindeutig festgestellt wurde<sup>9)</sup>.

Der auffallende Unterschied beider Verdünnungskurven bei höheren Konzentrationen, die Verlagerung der OH-Linie in Benzol nach höherem Feld gegenüber ihrer Lage in Tetrachlorkohlenstoff weist darauf hin, dass Benzol die Phenolkomplexe besser zu lösen vermag als die indifferenten Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan usw.<sup>37)</sup>.

## Diskussion

Die experimentellen Befunde ergeben, dass bei der H-Brückenbindung zwischen Phenol und Lösungsmittelmolekülen, die ein ausgeprägtes Akzeptoratom besitzen, ein linearer Zusammenhang zwischen Infrarotfrequenzverschiebung und chemischer Verschiebung existiert. In Benzollösung hingegen, wo kein Akzeptoratom vorhanden ist, kann bei kleiner Phenolkonzentration keine der Infrarotverschiebung entsprechende Verlagerung der OH-Linie beobachtet werden. Eine Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen wäre allerdings denkbar und man erwartet im Kernresonanzspektrum eine Verlagerung der OH-Resonanz nach höherem Feld. Dies ist aber nicht der Fall.

Für noch intensivere H-Brücken als die hier untersuchten ist ein Abweichen von der Linearität zu erwarten, weil für noch kleinere Distanzen

$R_y$  bei zum Teil kovalentem Charakter der  $H \cdots O$ -Bindung die Beeinflussung der chemischen Verschiebung einerseits und der Infrarotfrequenzverschiebung andererseits durch das elektrostatische Feld und der Ladungsänderung am Brückenproton vermutlich verschieden stark zunimmt.

Wir beschränkten uns hier ausschliesslich auf die OH-Gruppe des Phenols als Donator. Eine ähnliche Beziehung konnte von MAVEL<sup>21)</sup> in Wasser und von REEVES<sup>24)</sup> für intramolekulare H-Brücken in ortho-substituierten Phenolen aufgestellt werden. Werden jedoch verschiedene Protonen-Donator- und Akzeptor-Gruppen gewählt, und vergleicht man die Frequenzverschiebung des flüssigen mit demjenigen des gasförmigen Zustandes, so ist kein eindeutiger Zusammenhang mehr feststellbar<sup>22)</sup>.

Wir versuchten, die Theorien verschiedener Autoren über die H-Brückenbindung mit unseren Messungen zu verknüpfen, und haben gesehen, dass es möglich ist, mit Hilfe der halbempirischen Theorie von LIPPINCOTT und SCHRÖDER die chemische Verschiebung des Brückenprotons als Funktion der mittleren Bindungslänge darzustellen. Dieser Zusammenhang hat uns als Ausgangspunkt zur Berechnung der Bindungsenergie und der chemischen Verschiebung für einige vorgegebene mittlere Abstände  $R$  gedient.

Die Berechnung der chemischen Verschiebung ist insofern problematisch, als hierfür eine Modellvorstellung der H-Brücke notwendig ist, und zweitens, weil die mathematisch verwickelte Berechnung der Abschirmungskonstante eines Wasserstoffatoms in einem so komplizierten Bindungszustand nur auf Grund mehrerer vereinfachender Annahmen durchführbar ist. Bei der Berechnung des «intermolecular magnetic shift» wurde zum Beispiel der Einfluss des Restmoleküls des Akzeptors vernachlässigt. Das elektrostatische Feld am Ort des Brückenprotons wurde stets homogen vorausgesetzt. Wie von BUCKINGHAM gezeigt wurde, ist der Feldgradienteneffekt im allgemeinen unbedeutend<sup>50)</sup>. Für die Ladung  $Q$  auf dem Akzeptoratom haben wir einen mittleren Wert angenommen, obwohl dieser in jedem Lösungsmittel etwas verschieden ist.

Die durch die Polarisierung der OH-Bindung verursachte Abnahme der negativen Ladung am H-Atom (Polarisationsshift<sup>48)</sup>) wird durch den Transport negativer Ladung, vom einsamen Elektronenpaar des Akzeptors her, zum Teil aufgehoben. Diese kleinen Änderungen der Ladungsdichte am H-Atom wurden nicht berücksichtigt. Unsere Rechnungen zeigen, dass zur chemischen Verschiebung eines in einer H-Brücke gebundenen H-Atoms vorwiegend die im gebundenen Zustand neu hinzukommenden Einflüsse des Akzeptoratoms beitragen, während kleine Veränderungen im Bindungszustand der OH-Bindung und in der Ladungsverteilung des H-Atoms wenig ausmachen.



Durch Vergleich mit den Messresultaten (Tabelle 4) erweist sich, dass der Einfluss des magnetischen und des elektrostatischen Feldes des Akzeptoratoms auf die Abschirmungskonstante des Brückenprotons mit den Theorien von HAMEKA und BUCKINGHAM mit zufriedenstellender Genauigkeit berechnet werden kann. Das elektrostatische Feld am Ort des Brückenwasserstoffs lässt sich auf Grund der Theorien von PAOLONI und HOFACKER, die wohl die allgemeinste Darstellung der H-Bindung enthalten, in befriedigender Weise ermitteln.

## II. TEIL

### 1. Kernresonanzspektrum des Phenylringes

#### 1.1 *Kernresonanzspektrum des Phenylringes substituierter Phenole*

In diesem Teil soll gezeigt werden, dass sich der Einfluss der zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf das ganze übrige Spektrum der beteiligten Moleküle auswirken kann. Die Untersuchung von Wasserstoffbrücken erfolgte bisher ausschliesslich auf Grund der chemischen Verschiebung der Resonanzlinie des Brückenprotons<sup>1-11</sup>). Die Lösungsmiteleinflüsse auf die Protonenspektren aromatischer Systeme sind noch wenig untersucht worden und ihre quantitative theoretische Deutung ist sehr schwierig<sup>32-36, 44, 51</sup>).

Im Spektrum des Phenylringes der Phenole treten Veränderungen auf, die mit der Bildung von H-Brücken in direktem Zusammenhang stehen. Da die durch H-Bindung hervorgerufenen chemischen Verschiebungen im Ringspektrum rund 10mal kleiner sind als diejenigen der OH-Linien, können sie nur mit Hilfe von hochauflösender Kernresonanzspektroskopie quantitativ untersucht werden. Solche Ringspektren sind meistens sehr komplex, und da die Spin-Kopplungen  $J$  von der gleichen Grössenordnung sind wie die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der Ringprotonen unter sich, können kleine Verlagerungen einzelner Linien das Bild des Spektrums stark beeinflussen.

Die Beeinflussung des Ringspektrums in Folge Assoziation über H-Brücken wird in Fig. 6, Fig. 7 und Fig. 8 am Beispiel einiger para- und ortho-substituierter Phenole gezeigt.

Die para-substituierten Phenole bilden alle ein typisches  $A_2B_2$ -System und weisen ein einfaches Spektrum auf (Fig. 6).

Die Linien der zur OH-Gruppe in meta-Stellung stehenden Protonen von *p*-Kresol sind infolge der Spin-Kopplung mit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe deutlich verbreitert. An Hand dieser Verbreiterung ergibt sich die Zuordnung der meta- und der para-Linien. Die ortho- und die meta-Linie

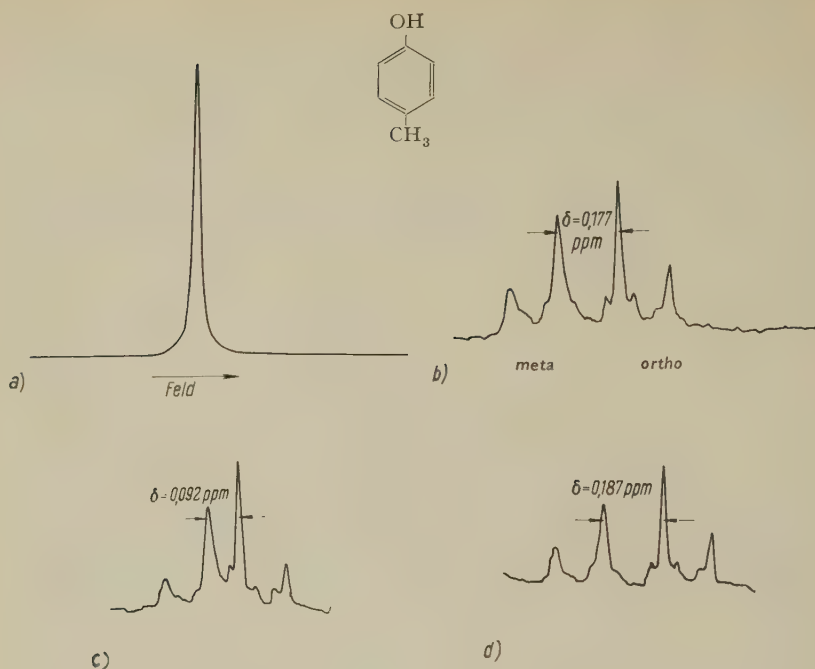
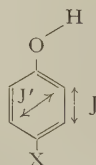


Fig. 6

I. p-Kresol in Tetrachlorkohlenstoff, Benzaldehyd und Benzol:

a) p-Kresol:	0,8 Mb*	$\text{CCl}_4$ :	0,2 Mb	
b)	0,02		0,98	
c)	0,02		0,96	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{H}$ : 0,02 Mb
d)	0,02		0,96	$\text{C}_6\text{H}_6$ : 0,02 Mb

sind beide durch gegenseitige Spin-Kopplung, beschrieben durch die Kopplungskonstante  $J$ , in ein Dublett aufgespalten. Die kleinen Seitenlinien am Fusse beider Linienpaare rühren von einer transversalen Spin-Kopplung  $J'$  im Ring her. Die Analyse des Spektrums nach der Methode von POPLÉ, SCHNEIDER und BERNSTEIN<sup>28)</sup> ergibt  $J = (8,0 \pm 0,1) \text{ Hz}$ ,  $J' = (0,5 \pm 0,1) \text{ Hz}$ .



\* Mb: Molenbruch



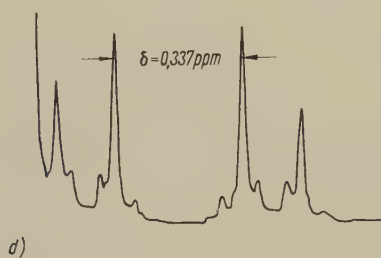
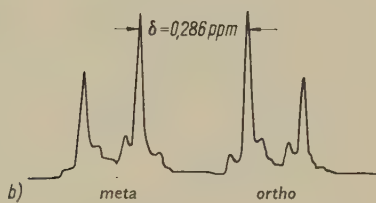
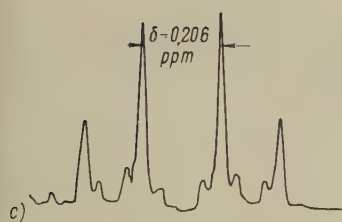
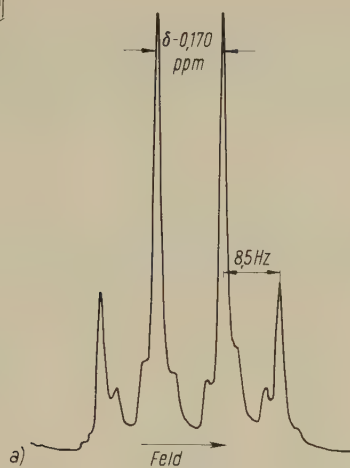
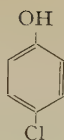


Fig. 6

II. *p*-Cl-Phenol in Tetrachlorkohlenstoff, Benzaldehyd und Benzol:

a)	<i>p</i> -Cl-Phenol: 0,8 Mb	CCl <sub>4</sub> : 0,2 Mb	
b)	0,02	0,98	
c)	0,02	0,96	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO · H: 0,02 Mb
d)	0,02	0,96	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> : 0,02 Mb

Im nicht substituierten Phenol ist  $J + J' = (6,8 \pm 0,3)$  Hz. Mit dem Abstand  $\delta$  zwischen den beiden Gruppen ändert sich auch das Verhältnis der Amplituden im ortho- und meta-Dublett. Für  $J \sim \delta$  hängt das Amplitudenverhältnis der Spin-Multipletts von  $\delta$  ab und wird erst für  $J \ll \delta$  gleich Eins. Die in Fig. 6 angegebenen Werte entsprechen den gemessenen Distanzen  $\delta$ . Die wirkliche chemische Verschiebung zwischen den zwei Gruppen beträgt<sup>28)</sup>:

$$d = \sqrt{\delta^2 + 2 \delta (J + J')}.$$

In Tabelle 5 sind sämtliche gemessenen Verschiebungen  $\delta$  von Phenol und *p*-Cl-Phenol in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt.

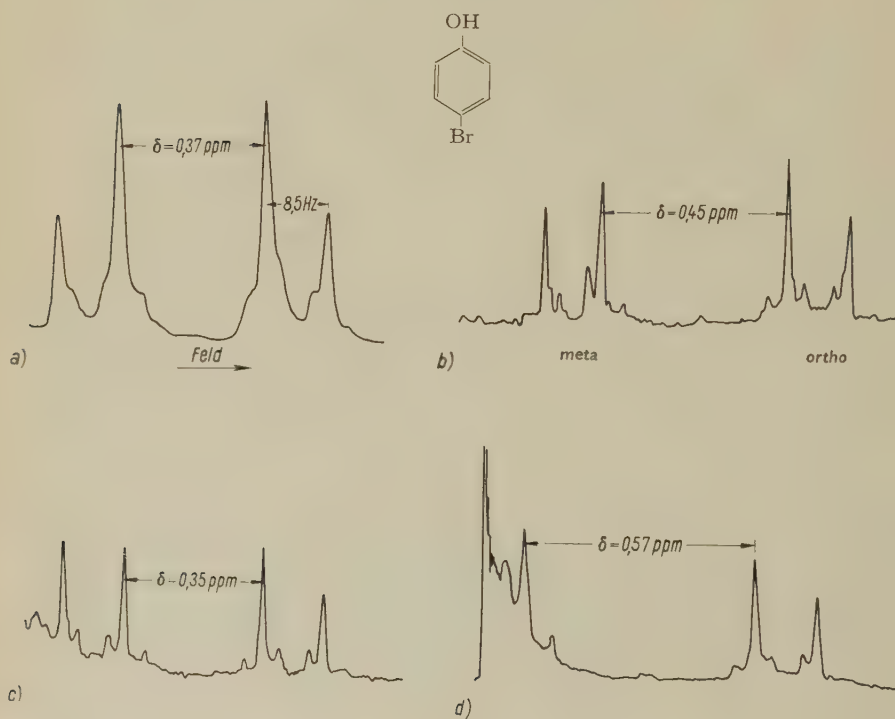


Fig. 6

### III. *p*-Br-Phenol in Tetrachlorkohlenstoff, Benzaldehyd und Benzol

a) <i>p</i> -Br-Phenol:	0,8 Mb	CCl <sub>4</sub> :	0,2 Mb	
b)	0,02		0,98	
c)	0,02		0,96	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO · H: 0,02 Mb
d)	0,02		0,96	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> : 0,02 Mb

## 1.2 Auswertung der Kernresonanzspektren des Phenylringes

Fig. 6 zeigt den Unterschied zwischen den Spektren der verdünnten Lösungen, in denen die verschiedenen para-substituierten Phenole zu ca. 75% in monomerer Form vorliegen und den Spektren der konzentrierteren Mischungen, wo die Phenole zu Polymeren und Dimeren assoziiert sind.

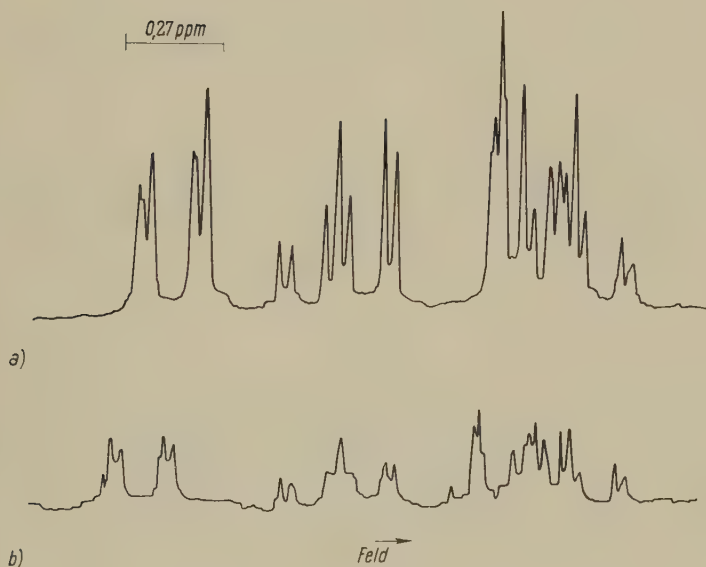
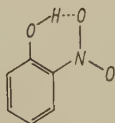


Fig. 7

Spektrum des aromatischen Ringes von *o*-Nitrophenol in  $\text{CCl}_4$ .

a) *o*-Nitrophenol 0,8 Molenbruch

b) *o*-Nitrophenol 0,1 Molenbruch

Es genügt 0,02 Molenbruch eines Akzeptors, zum Beispiel Benzaldehyd ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{O}$ ) zu einer verdünnten Lösung (0,02 Molenbruch *p*-X-Phenol in 0,98 Molenbruch  $\text{CCl}_4$ ), hinzuzugeben, um ein Zusammenrücken der ortho- und meta-Linien infolge von Assoziation zu sehen. Mit mehr Benzaldehyd nähern sich die Linien bis auf 0,071 ppm (Tab. 5). Am auffallendsten sind die Veränderungen im Spektrum von *p*-Kresol, wo im wenig verdünnten Zustand nur eine einzige Linie erscheint (Fig. 6, 1a).

Tabelle 5

Abstand  $\delta$  zwischen der ortho- und der meta-Gruppe von Phenol, *p*-Chlorphenol und *p*-Nitrophenol in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Formel	Konzentration von Phenol	Distanz $\delta$ zwischen ortho- und meta-Gruppe			
			Phenol	<i>p</i> -Chlorphenol	<i>p</i> -Nitrophenol	
<i>indifferente Lösungsmittel:</i>						
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	CCl <sub>4</sub>	Molenbruch	ppm	ppm	ppm	
<i>n</i> -Hexan . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		0,28 ± 0,02	0,34 ± 0,02		
Cyclohexan . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		0,23	0,30		
Schwefelkohlenstoff . . . . .	CS <sub>2</sub>		0,25	0,31		
Äthylchlorid . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>		0,25	0,27		
			0,23	0,29		
<i>Akzeptoren:</i>						
Cyclohexen . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0,05	0,21	0,22	0,94 ± 0,05	
Dimethylsulfoxyd . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	0,05	0,23	0,18		
Acetonitril . . . . .	CH <sub>3</sub> · CN	0,05	0,23	0,25		
Tetrahydrofuran . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	0,05	0,18	0,27		
Triäthylamin . . . . .	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,05	0,12	0,28		
Cyclohexanon . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0,05	0,18	0,20		
Dioxan . . . . .	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	0,05	0,18	0,28		
Aceton . . . . .	CH <sub>3</sub> · CO · CH <sub>3</sub>	0,05	0,16	0,23		
Nitrobenzol . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0,05		0,11		0,92
Äther . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · O · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,05	0,19	0,25		1,05
Äthylacetat . . . . .	CH <sub>3</sub> CO · O · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,05	0,19	0,21		
Acetophenon . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CO · CH <sub>3</sub>	0,05	0,067	0,071	0,98	
Benzaldehyd . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CO · H	0,05	0,071	0,071		
Benzol . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,01		0,44		
Phenol-Polymer in CCl <sub>4</sub> . . . . .		0,80	0,046	0,17		

Ist der para-Substituent ein Br-Atom oder eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe, so unterscheidet sich das Verhalten nicht wesentlich von demjenigen in *p*-Cl-Phenol. In *p*-Nitro-Phenol hingegen ist die Selbstassoziation so stark, dass auch in verdünnter Lösung die H-Brücken nicht gelöst werden, deshalb findet praktisch keine Veränderung im Spektrum des Phenylringes

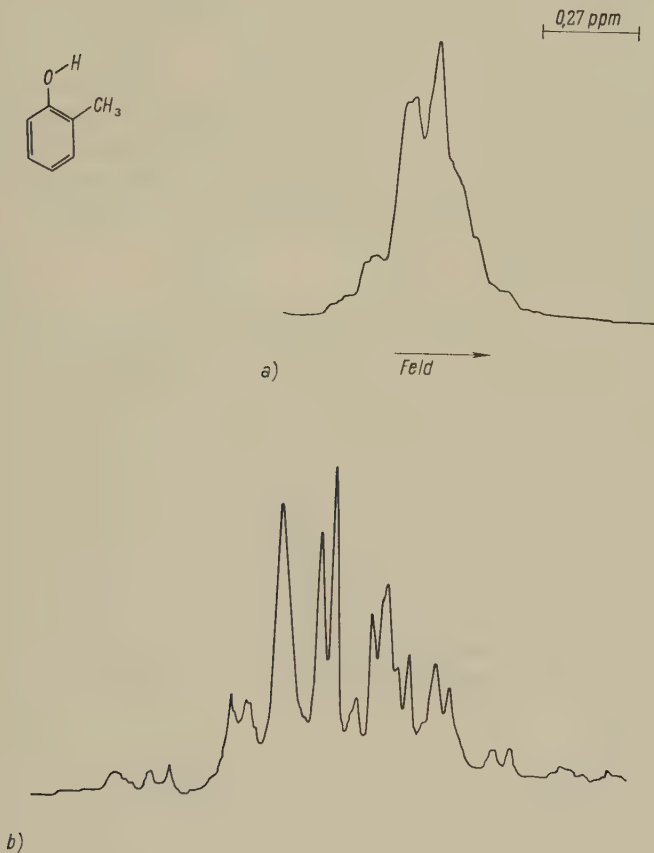


Fig. 8

Spektrum des aromatischen Ringes von *o*-Kresol in  $\text{CCl}_4$ .

a) *o*-Kresol 0,8 Molenbruch

b) *o*-Kresol 0,1 Molenbruch

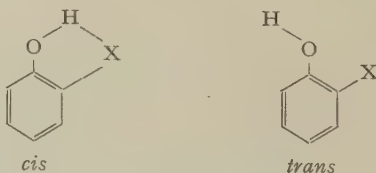
statt (Tabelle 5). Auch die OH-Linie von *p*-Nitro-Phenol ändert ihre Lage mit der Konzentration nur wenig. Die Messungen mit einer Benzolreferenz ergeben, dass in den para-substituierten Phenolen vorwiegend

die Lage der beiden der OH-Gruppe benachbarten ortho-Protonen durch die H-Brücke beeinflusst werden, und zwar verschiebt sich die ortho-Linie im assoziierten Phenol nach tieferem Feld. Der Abstand  $\delta$  zwischen der ortho- und der meta-Linie ist also in Lösungen mit Akzeptoren kleiner als in indifferenten Lösungsmitteln. Dies bestätigt die Anschauung, wonach sich in mesomeren Systemen die Bindungszustandsänderung der unmittelbar an der H-Brücke beteiligten OH-Gruppe mittels der  $\pi$ -Elektronen auf die Ladungsverteilung grösserer Molekülbereiche überträgt.

Im I. Teil hatten wir festgestellt, dass bei unendlicher Verdünnung in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol die OH-Resonanzlinie von Phenol gleich weit von der Linie des para-Protons entfernt liegt (Fig. 3). Für die Verdünnungskurve der ortho-Linie von *p*-Cl-Phenol in denselben Lösungsmitteln trifft das nicht zu, die Endpunkte liegen hier 0,2 ppm auseinander (Fig. 9).

Auch aus Fig. 6 ist ersichtlich, dass die Zugabe von nur 0,02 Molenbruch Benzol zu einer Lösung, die 0,02 Molenbruch eines para-substituierten Phenols enthält, eine zusätzliche Vergrösserung von  $\delta$  bewirkt. In Benzollösung scheint die Veränderung des Ringspektrums somit nicht durch einen Ausbreitungseffekt einer bei der OH-Bindung angreifenden Störung verursacht zu sein, wie das bei der H-Bindung an ein Akzeptoratom der Fall ist. Die experimentellen Resultate deuten eher auf eine direkte Wechselwirkung des Phenylringes mit dem Benzolkern hin, wobei nicht die OH-Gruppe, sondern die Ringprotonen teilweise dem Diamagnetismus des Benzolringes ausgesetzt sind. Die starke Aufweitung zwischen der ortho- und der meta-Linie könnte damit erklärt werden. In diesem Fall von Wechselwirkung ändern nicht nur die ortho-, sondern auch die meta-Protonen der *p*-substituierten Phenole ihre Lage. Eine genaue Untersuchung wird sehr erschwert durch die störende Nähe der Benzollinie.

In ortho-substituierten Phenolen gibt es eine *cis-trans*-Isomerie, wovon nur die *trans*-Form zur H-Brückenbindung mit dem Lösungsmittel befähigt ist.



Die OH-Linie der ortho-Phenole verhält sich infolge der intramolekularen H-Brücken anders als diejenige der para-substituierten Phe-



nole<sup>31,10</sup>). Im *o*-Nitro-Phenol kommt nur die *cis*-Form vor<sup>42</sup>). Obwohl eine zur Assoziation neigende OH-Gruppe vorhanden ist, sind die Moleküle nicht untereinander assoziiert, weil die OH-Gruppe durch intramolekulare H-Brücken gebunden ist. Sind die Veränderungen im Spektrum des Phenylringes eine Folge der H-Bindung, so kann in diesem Fall keine konzentrationsabhängige Verlagerung vorkommen, was Fig. 7 bestätigt. In *o*-Kresol hingegen, wo eine intramolekulare H-Brücke nicht möglich ist, ändert sich das Bild des Spektrums (siehe Fig. 8), wie auch die Lage der OH-Linie, trotz dem in ortho-Stellung eingeführten Substituenten.

Werden die gemessenen chemischen Verschiebungen der ortho-Protonen wirklich durch die H-Bindung verursacht, so muss sich die Gleichgewichtskonstante  $K$  aus der in Fig. 9 eingezeichneten Tangente berechnen lassen (siehe Abschnitt 3.3, I. Teil).

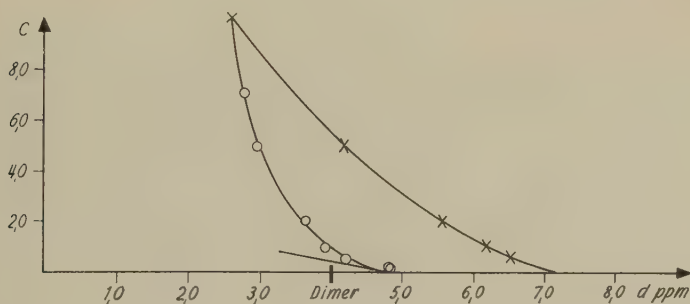


Fig. 9

Chemische Verbindung  $d$  zwischen der ortho- und der meta-Linie von *p*-Cl-Phenol in  $\text{CCl}_4$  (O) und in  $\text{C}_6\text{H}_6$  (X). Die meta-Linie liegt bei  $d = 0$ .

Aus  $(d(\Delta\sigma)/dC)_{C=0} = -1,6 \text{ ppm Mb}^{-1}$  und mit  $\Sigma'_D = 0,073 \text{ ppm}$  erhalten wir  $K = (11 \pm 2) \text{ Mb}$ .

$\Sigma'_D$  ist die totale chemische Verschiebung der ortho-Linie zwischen der Dimer- und der Monomerlage.

Dieser Wert stimmt mit dem aus der chemischen Verschiebung<sup>3</sup>) der OH-Linie bestimmten  $K = (9 \pm 4)$  innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Es wurde schon an anderer Stelle gezeigt<sup>32</sup>), dass in Anisol, wo keine H-Bindung stattfinden kann, auch keine wesentliche vom Lösungsmittel abhängige Veränderung des Spektrums feststellbar ist. Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich das Kernresonanzspektrum des Benzylalkohols, bei dem die OH-Gruppe durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe vom Ring getrennt ist, nicht ändert. Die Ringlinie bleibt bei jeder Konzentration

und in jedem Lösungsmittel trotz H-Brückenbindung scharf. Auch das Ringspektrum von Cyclohexanol verändert sich nicht in den verschiedenen Lösungsmitteln. Das bedeutet, dass sich der Einfluss der OH-Brücke über Bindungen ohne  $\pi$ -Elektronen nicht ausbreiten kann. Die OH-Linie des Benzylalkohols zeigt gleiches Verhalten wie diejenige aliphatischer Alkohole.

Die bei der Bildung von H-Brücken beobachteten chemischen Verschiebungen der ortho-Linie könnten zum Teil auch mit der Polarisierung der OH-Bindung verbunden sein. Dadurch, dass sich die Ladung am Sauerstoff der OH-Bindung um  $\Delta Q$  vergrößert, ändert sich das elektrische Feld am Ort der ortho-Protonen. Die Rechnung, in gleicher Weise durchgeführt wie in Abschnitt 3.2, I. Teil, ergibt eine chemische Verschiebung von rund 0,001 ppm. Dieser Einfluss kann somit vernachlässigt werden.

### Diskussion

Man würde erwarten, dass auch im Infrarotspektrum Veränderungen der entsprechenden CH-Schwingungsbanden auftreten. BECKER<sup>43)</sup> hat im Infrarotspektrum von Alkoholen schwache Verschiebungen der CH-Banden beobachtet und als eine durch die H-Brücke hervorgerufene Störung interpretiert. Der Effekt ist jedoch klein und wurde nicht quantitativ untersucht. Die Messungen von MECKE<sup>38)</sup> ergeben keine merkliche Beeinflussung der CH-Schwingungsbanden der Phenole durch die verschiedenen Lösungsmittel. Die Kernresonanzspektroskopie scheint zur Untersuchung von Lösungsmiteleinflüssen in aromatischen Systemen die empfindlichere Messmethode zu sein, mit der präzisere Aussagen gemacht werden können als mit der Infrarotspektroskopie.

Wie wir gesehen haben, kann bei der Untersuchung der Spektren von aromatischen Verbindungen die Wahl des Lösungsmittels eine wesentliche Rolle spielen. Speziell bei der Behandlung von Problemen, die zur Strukturaufklärung dienen, sollten wenn möglich indifferente Lösungsmittel gewählt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanziellen Beitrag des Schweiz. Nationalfonds unterstützt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. HUBER, danke ich für sein Interesse und seine unermüdliche Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. LABHART bin ich für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit und Herrn Dr. P. DIEHL für anregende Diskussionen zu grossem Dank verpflichtet.

## Literaturverzeichnis

- <sup>1)</sup> U. LIDDEL und N. F. RAMSEY, J. chem. Phys. *19*, 1608 (1951).
- <sup>2)</sup> H. S. GUTOWSKY und A. SAIKA, J. chem. Phys. *21*, 1688 (1953). – M. HUGGINS, G. PIMENTEL und J. SHOOLERY, *ibid.* *23*, 1244 (1955).
- <sup>3)</sup> M. HUGGINS, G. PIMENTEL und J. SHOOLERY, J. phys. Chem. *60*, 1311, 1615 (1956).
- <sup>4)</sup> M. SAUNDERS, J. chem. Phys. *29*, 1319 (1958).
- <sup>5)</sup> A. D. COHEN und C. REID, J. chem. Phys. *25*, 790 (1956).
- <sup>6)</sup> P. DIEHL, Helv. Phys. Acta *30*, 91 (1957).
- <sup>7)</sup> E. BECKER, U. LIDDEL und J. SHOOLERY, J. mol. Spektr. *2*, 1 (1958).
- <sup>8)</sup> L. REEVES und W. G. SCHNEIDER, Trans. Faraday Soc. *54*, 314 (1958).
- <sup>9)</sup> L. REEVES und W. G. SCHNEIDER, Can. J. Chem. *35*, 251 (1957).
- <sup>10)</sup> M. R. FREYMAN *et al.*, Arch. Sci., Vol. *12*, 207 (1959).
- <sup>11)</sup> *Hydrogen Bonding* (Pergamon Press, Hadzi ed. (1959).
- <sup>12)</sup> C. G. CANNON, Spektrochim. Acta *10*, 341 (1958).
- <sup>13)</sup> P. C. MCKINNEY und G. M. BARROW, J. chem. Phys. *31*, 294 (1959).
- <sup>14)</sup> H. TSUBOMURA, J. chem. Phys. *23*, 2130 (1955); *24*, 927 (1956).
- <sup>15)</sup> L. HOFACKER, 11 S. 375, Z. Naturf. *13a*, 1044 (1958). – Z. Elektrochem. *61*, 1048 (1957).
- <sup>16)</sup> L. PAOLONI, J. chem. Phys. *30*, 1045 (1959).
- <sup>17)</sup> E. R. LIPPINCOTT und R. SCHRÖDER, J. chem. Phys. *23*, 1099, 1131 (1955).
- <sup>18)</sup> C. REID, J. chem. Phys. *30*, 182 (1959).
- <sup>19)</sup> G. PIMENTEL und A. L. MC CLELLAN, *Hydrogen Bond* (W. H. FREEMAN & Co.).
- <sup>20)</sup> M. J. STEPHEN, J. Mol. Phys. *1*, 223 (1958).
- <sup>21)</sup> G. MAVEL, J. Phys. Radium *20*, 834 (1959).
- <sup>22)</sup> J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, *High resolution nuclear magnetic resonance* (Mc Graw-Hill Book Comp.), S. 404 ff.
- <sup>23)</sup> W. GORDI, J. chem. Phys. *9*, 204 (1941), J. Amer. chem. Soc. *52*, 5115 (1930).
- <sup>24)</sup> L. W. REEVES, Can. J. Chem. *38*, 1249 (1960).
- <sup>25)</sup> L. J. BELLAMY *et al.*, Trans. Faraday Soc. *54*, 1120 (1958).
- <sup>26)</sup> G. R. WILKINSON, Proc. Royal Soc., Vol. *255* (1960).
- <sup>27)</sup> Siehe <sup>11)</sup>, S. 71.
- <sup>28)</sup> Siehe <sup>22)</sup>, S. 145 ff.
- <sup>29)</sup> I. GRÄNACHER, Helv. Phys. Acta *31*, 734 (1958).
- <sup>30)</sup> C. A. COULSON, *Valence* (Clarendon Press), S. 40.
- <sup>31)</sup> Siehe <sup>22)</sup>, S. 413.
- <sup>32)</sup> P. DIEHL und I. GRÄNACHER, Helv. Phys. Acta *32*, 288 (1959).
- <sup>33)</sup> I. GRÄNACHER und P. DIEHL, Arch. Sci. *12*, 238 (1959).
- <sup>34)</sup> M. CHARTON-KÖCHLIN und M. LEROY, J. Chim. Phys. (1959), S. 850.
- <sup>35)</sup> S. CLOUGH, J. Mol. Phys. *2*, 349 (1959).
- <sup>36)</sup> S. FORSEN, J. chem. Phys. *31*, 852 (1959).
- <sup>37)</sup> R. MECKE, Z. Elektrochem. *52*, 268 (1948); Disc. Faraday Soc. *9*, 161 (1950).
- <sup>38)</sup> W. LÜTTKE und R. MECKE, Z. Elektrochem. *53*, 241 (1949).
- <sup>39)</sup> C. v. PLANTA, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Privatmitteilung.
- <sup>40)</sup> A. A. BOTHNER-BY und R. GLICK, J. chem. Phys. *26*, 1651 (1957). – C. E. JOHNSON und F. A. BOVEY, J. chem. Phys. *29*, 1012 (1958). – R. MC-WEENY, J. Mol. Phys. *1*, 311 (1958).
- <sup>41)</sup> L. KUHN, J. Amer. chem. Soc. *74 II*, 2492 (1952).
- <sup>42)</sup> K. WIDOM, J. Amer. chem. Soc. *79*, 1383 (1957).
- <sup>43)</sup> Siehe <sup>11)</sup>, S. 160.
- <sup>44)</sup> P. L. CORIO *et al.*, J. mol. Spektr. *3*, 592 (1959).

- <sup>45)</sup> Siehe <sup>11)</sup>, S. 163.
- <sup>46)</sup> B. PULLMANN, *Les Theories Electroniques de la Chimie Organique* (Masson & Co.), S. 40ff.
- <sup>47)</sup> A. D. BUCKINGHAM, *Can. J. Chem.* **38**, 300 (1960).
- <sup>48)</sup> H. F. HAMEKA, *Nuovo Cim.* **XI**, 382 (1959). – *J. Mol. Phys.* **1**, 203 (1958); **2**, 64 (1959).
- <sup>49)</sup> T. W. MARSHALL und J. A. POFLE, *J. Mol. Phys.* **1**, 199 (1958). – W. G. SCHNEIDER *et al.*, *J. chem. Phys.* **28**, 601 (1958).
- <sup>50)</sup> A. D. BUCKINGHAM, *J. Mol. Phys.* **3**, 219 (1960).
- <sup>51)</sup> T. SCHAEFER und W. G. SCHNEIDER, *J. chem. Phys.* **32**, 1218 (1960).
- <sup>52)</sup> L. PAOLONI, *J. chem. Phys.* **30**, 1055 (1959), Table III, Sequence II.

**Berichtigung zum Tagungsbericht:  
«Über den Bindungs- und Leitungscharakter  
von Verbindungen mit  $\text{CdJ}_2$ -Struktur»**

von **F. Hulliger**

Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich

(17. II. 1961)

Leider hat sich in den Tagungsbericht \*) ein Fehler eingeschlichen, den wir richtig stellen möchten. Bei der Diskussion der Jones-Zone von nichtmetallischen Verbindungen vom C6-Typ wurden die Verbindungen vom Wurtzit- und NiAs-Typ als Beispiele genannt, für welche dieselbe Jones-Zone massgebend sei. Dies ist aber nur richtig für nichtmetallische Verbindungen vom NiAs-Typ, da nur in diesen die Valenzkonfiguration der Anionen vom selben Typus ist. Wohl kann auch der Wurtzit-Typ wie der  $\text{CdJ}_2$ - und NiAs-Typ von einem hexagonalen Anionengrundgitter abgeleitet werden. Beim Wurtzit-Typ jedoch sitzen die Kationen nicht in den Oktaederlücken, sondern in den Tetraederlücken des Anionengitters. Jedes Atom ist somit tetraedrisch von 4 Nachbarn der andern Art umgeben. Die 8 Valenzelektronen pro Anion sind deshalb völlig gleichwertig, die *s*- und *p*-Wellenfunktionen der Valenzelektronen von Anion und Kation zu  $sp^3$ -Funktionen hybridisiert. Aus den Valenzfunktionen des Anions (oder aus den «bonding states» der MO-Theorie) entsteht aber durch Berücksichtigung der Wechselwirkungen im Kristall das Valenzband, wie man aus dem stetigen Übergang zum Grenzfall einer Verbindung mit reiner Ionenbindung sofort ersieht. Das Valenzband besteht bei Verbindungen vom Wurtzit-Typ deshalb aus 4 Teilbändern, enthält somit 8 Elektronenzustände pro Anion, genau gleich wie in der analog aufgebauten kubischen Struktur, dem Zinkblende-Typ.

In den nichtmetallischen Verbindungen vom  $\text{CdJ}_2$ - und NiAs-Typ hingegen sind die Anionen von 3 bzw. 6 Kationen umgeben, so dass eine trigonale Pyramide mit dem Anion als Spitze bzw. ein Prisma entsteht. In diese Symmetrie passen die hybridisierten *p*-Atomfunktionen der Anionen. Die *s*-Schale der Anionen ist mit den 2 verbleibenden Elektronen

---

\*) Helv. Phys. Acta 33, 959 (1960).

vollständig gefüllt und liegt energetisch tiefer, obwohl natürlich auch eine zufällige Überlappung mit den  $p$ -Bändern möglich ist. Das Valenzband solcher Verbindungen geht also aus den 3  $p$ -Teilbändern hervor und enthält damit 6 Elektronenzustände pro Anion. Dreidimensional betrachtet muss somit die Energiezone oder Jones-Zone bei den nichtmetallischen Verbindungen vom  $\text{CdJ}_2$ - und  $\text{NiAs}$ -Typ 6 Elektronenzustände, bei den Verbindungen vom Wurtzit-Typ aber 8 Elektronenzustände pro Anion aufweisen.

Wie aus diesen Überlegungen überdies hervorgeht, ist eine Diskussion der chemischen Bindung weit aufschlussreicher als die Kenntnis der Jones-Zone.



## Compte rendu de la réunion de la Société Suisse de Physique

à Rolle, les 5 et 6 mai 1961

Président: Prof. H. STAUB (Zürich)  
Secrétaires: Prof. B. VITTOZ  
Prof. J. ACKERET

### *Partie administrative*

Sont reçus membres ordinaires: Mademoiselle D. BHARUCHA (Zürich), Messieurs: K. ANDRES (Zürich), R. BALZER (Basel), J.-H. BRUNNER (Zürich), J. BUTTET (Lausanne), A. CHÂTELAIN (Lausanne), J. CHEVALIER (Porrentruy), A. ERBEIA (Genève), P. GAVIN (Pully), M. GUENIN (Genève), F. HEINIGER (Zürich), D. HINZE (Wohlen), A. HOFMANN (Zürich), W. HUNZINGER (Würenlingen), J. LANG (Zürich), R. LOMBARD (Zürich), H. LUTZ (Würenlingen), CH. MANDRIN (Lausanne), B. MARTINET (Lausanne), R. MÜLLER (Zürich), T. NIEWODNICZANSKI (Zürich), M. A. POUCHON (Genève), F. ROHRBACH (Genève), F. ROTHEN (Lausanne), C. SCHÜLER (Zürich), M. P. STEIGER (Zürich), S. STRÄSSLER (Zürich), F. TANNER (Dübendorf), G. TARGONSKI (Genève), R. WELLINGER (Neuchâtel), M. WOHLERS (La Conversion).

La Société Suisse de Physique compte actuellement 589 membres.

Les comptes annuels et le rapport des vérificateurs sont donnés, puis acceptés.

Prof. M. FIERZ, rédacteur des *Helvetica Physica Acta*, expose son rapport sur la situation de notre périodique.

Prof. H. STAUB communique le rapport annuel du Comité National Suisse de Physique.

L'assemblée procède à l'élection du nouveau comité pour l'exercice 1961-1963:

Président: Prof. D. RIVIER (Lausanne)  
Vice-président: Prof. J.-P. BLASER (Zürich)  
Secrétaires: Prof. B. VITTOZ (Lausanne)  
Prof. J. ACKERET (Zürich)

Les vérificateurs des comptes sont Prof. O. HUBER (Fribourg) et Dr. B. HAHN (Fribourg).

La prochaine réunion de la Société aura lieu du 22 au 24 septembre 1961 à Bienne, dans le cadre de la 141<sup>e</sup> assemblée annuelle de la Société Helvétique des Sciences Naturelles.

### *Partie scientifique*

Douze communications du domaine de la physique appliquée paraissent dans «Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik (ZAMP)».

## **Apparatur zum Ziehen von Einkristallen von Verbindungen mit leichtflüchtigen Komponenten**

VON A. BECK UND E. MOOSER\*)

Division of Pure Physics, National Research Council, Ottawa, Canada)

Beim Ziehen von Einkristallen von Verbindungen mit leichtflüchtigen Komponenten nach dem Verfahren von CZOCHRALSKI<sup>1)</sup> stellt sich das Problem, eine Zieh- und Röhrbewegung auf einen Kristallkeim zu übertragen, der sich in einer vollständig abgeschlossenen und über die Kondensationstemperatur der flüchtigen Komponente hinaus erhitzten Ampulle befindet. Dieses Problem wurde von GREMMELMAIER<sup>2)</sup> dadurch gelöst, dass er den Keimhalter magnetisch mit dem Ziehmechanismus kuppelte. Da einerseits die magnetische Kupplung recht lose ist und andererseits der Keimhalter in der Ampulle nicht reibungsfrei geführt werden kann, besteht die Gefahr, dass der Keim der Bewegung des Magneten ruckartig folgt. Üblicherweise wird daher der Keimhalter in Gleitlagern aus Graphit geführt.

Ein solches Vorgehen ist allerdings nur möglich, wenn die flüchtige Komponente nicht mit Graphit reagiert. Um die Anwesenheit von Graphit in der Ampulle zu vermeiden, wurden von RICHARDS<sup>3)</sup> und von MOODY und KOLM<sup>4)</sup> mechanische Kupplungen zwischen Kristallhalter und Ziehvorrichtung benutzt, die sowohl gasdicht als auch hochtemperaturbeständig sind. Diese Kupplungen sind recht kompliziert. Insbesondere verlangt das von MOODY und KOLM vorgeschlagene System Quarzteile, die mit höchster Präzision geschliffen sind. Daher wählten wir für unsere Apparatur die viel einfachere magnetische Kupplung und kombinierten sie mit einem neuen Führungssystem für den Kristallhalter.

Die Quarzampulle zusammen mit dem ebenfalls aus Quarz hergestellten Keimhalter sind in Figur 1 dargestellt. Dank der speziellen Form der Polschuhe und der zwei im Keimhalter eingeschmolzenen Hohlzylinder

\*) Neue Adresse: Cyanamid European Research Institute, Genève.

aus Hiperco (Curie-Punkt  $970^{\circ}\text{C}$ ) wird der Keimhalter stets zum selben Polschuh hingezogen. Wenn daher der Magnet um die Achse der Ampulle rotiert, so rollt der Keimhalter mit seinen zwei Rollbahnen auf der Innenseite der Ampulle ab, und zwar derart, dass alle Punkte seiner Achse Kreise und alle seine übrigen Punkte Hypozykloiden beschreiben. Wird der Magnet auch noch gehoben, so durchlaufen die Berührungspunkte der Rollbahnen mit der Ampullenwandung auf dieser zwei Schraubenlinien.

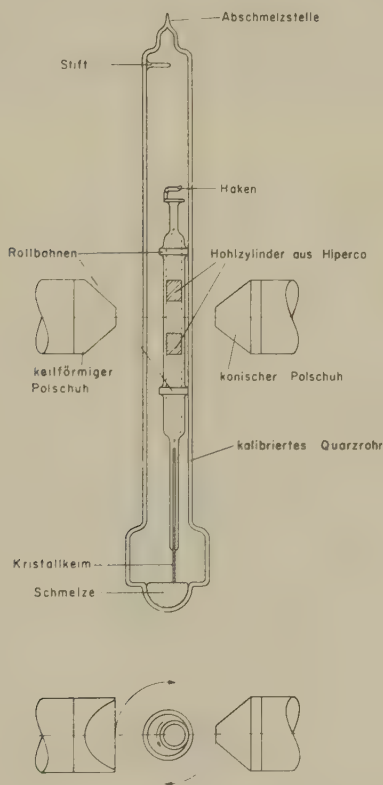


Fig. 1  
Keimhalter und Ampulle

Da die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle und daher die axiale Geschwindigkeit des Magneten gering sind ( $\sim 1\text{ cm/h}$ ), entsteht durch diese Bewegung vorwiegend Rollreibung zwischen Keimhalter und Ampullenwand, und man erhält damit die zum Kristallziehen notwendige, *gleichförmige* Bewegung des Keims. Gleichzeitig bewirkt der kreisende Keim ein gründliches Durchrühren der Schmelze.

Um die beschriebene gleichförmige Bewegung des Keims sicherzustellen, wurden die Rollbahnen und die Innenwand der Ampulle geschliffen. Die Anforderungen an die Präzision sind dabei recht gering: die Rollbahnen wurden mit einer Supportschleifmaschine auf der Drehbank geschliffen und das Ampullenrohr durch Aufziehen auf einen polierten Graphitdorn und Nachschleifen von Hand kalibriert.

Damit die Ampulle leicht in die Schmelzöfen eingeführt und wieder herausgenommen werden kann, wurde am oberen Ende der Ampulleninnenwand ein Quarzstift angebracht. Daran kann vor der Montage der Keimhalter aufgehängt werden. Nach dem Einbringen der Ampulle in die Öfen kann der Kristallhalter durch Drehen des Magneten nach Belieben aus- und eingehängt werden.

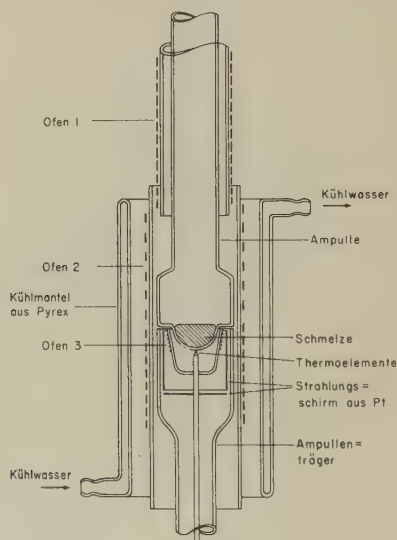


Fig. 2

## Ampulle und Öfen

Figur 2 stellt die in die Öfen eingeführte Ampulle dar. Der untere, eng gewinkelte Teil von Ofen 2 zusammen mit dem Zusatzofen 3 dienen zum Schmelzen der Verbindung. Der obere, weit gewinkelte Teil von Ofen 2 und Ofen 1 halten die oberen Teile der Ampulle über der Kondensations-temperatur der flüchtigen Komponente. Das von unten an die Schmelze herangebrachte Thermoelement steuert den Thermostaten der Apparatur. Dieser besteht aus einem Regler vom DAUPHINEE-WOODS Typ<sup>6)</sup>, kombiniert mit einer variablen Induktivität, die mit der Heizwicklung des Ofens 2 in Serie geschaltet ist.

Die hier beschriebene Apparatur wurde im letzten Jahr mit Erfolg zum Ziehen von Einkristallen von GaS, GaSe und GaTe verwendet. Darüber wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

### *Literatur*

- <sup>1)</sup> I. CZOCHRALSKI, *Z. Phys. Chem.* **92**, 219 (1918).
- <sup>2)</sup> R. GREMMELMAIER, *Z. Naturforschg.* **11a**, 511 (1956).
- <sup>3)</sup> J. L. RICHARDS, *J. Sci. Instr.* **34**, 289 (1957).
- <sup>4)</sup> P. L. MOODY und C. KOLM, *Rev. Sci. Instr.* **29**, 1144 (1958).
- <sup>5)</sup> T. M. DAUPHINEE und S. B. WOODS, *Rev. Sci. Instr.* **26**, 693 (1955).

## **Relationship between Structures and Dislocations in GaS and GaSe**

by Z. S. BASINSKI, D. B. DOVE, and E. MOOSER\*)

(Division of Pure Physics, National Research Council, Ottawa, Canada)

In recent years we have studied some of the electrical and optical properties of a series of gallium compounds, namely GaS, GaSe and GaTe<sup>1)</sup>. To come to a satisfactory interpretation of the experimental results, detailed knowledge of the crystal structures of these materials is essential. Unfortunately, the atomic positions in GaTe are not known. Moreover, there exists in the literature some confusion about the structure of GaSe. On the one hand, SCHUBERT, DÖRRE and KLUGE<sup>2)</sup> have found GaSe to crystallize in a hexagonal as well as in a rhombohedral modification and these structures both differ from that of GaS determined by HAHN and FRANK<sup>3)</sup>. TATARINOVA, AULEITNER and PINSKER<sup>4)</sup> on the other hand reported the GaSe structure to be the antitype of that of GaS. Their work was criticized by SEMILETOV<sup>5)</sup> who suggested that GaSe has a structure identical to that of GaS.

One thing is common to all proposed structures of GaSe (except to that suggested by TATARINOVA *et al.* which we will not consider here) and to the structure of GaS. They are all built up of four-fold layers, each of which contains two close-packed gallium layers and two close-packed anion layers in the sequence anion-gallium-gallium-anion (Figs. 1 and 2). The bonding between two adjacent multiple layers is of the VAN DER WAALS type while the intralayer bonding is covalent. The difference between the various suggested structures arises from the different stacking of the four-fold layers. This is readily seen from Figure 3 in which the structure of GaS (3a) and SCHUBERT's hexagonal (3b) and rhombohedral

---

\*) Now at Cyanamid European Research Institute, Geneva, Switzerland.

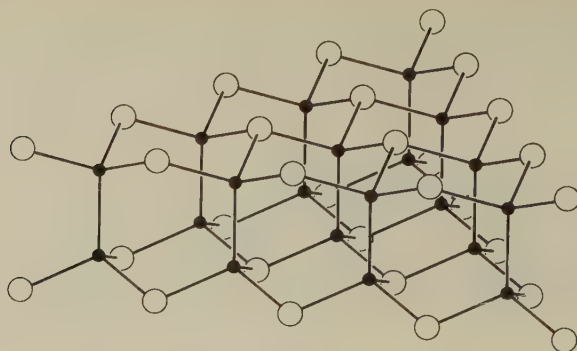


Fig. 1

One of the four-fold layers in GaS and GaSe

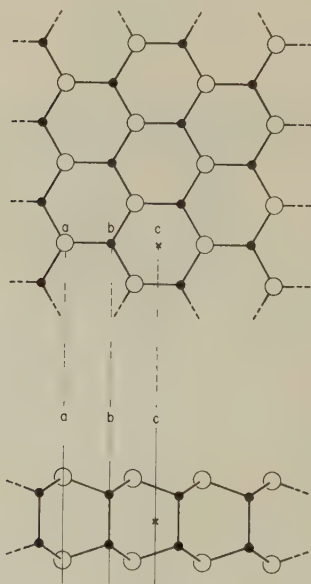


Fig. 2

The layers in GaS and GaSe

(3c) modifications of GaSe are reproduced. Thus, in order to transform a layer into its neighbour in GaS, a rotation through  $60^\circ$  about the  $c$ -axis as well as a vertical translation is necessary whereas in both the GaSe structures a translation alone is sufficient. To characterize the stacking sequence in the different structures, we have introduced in Figure 3



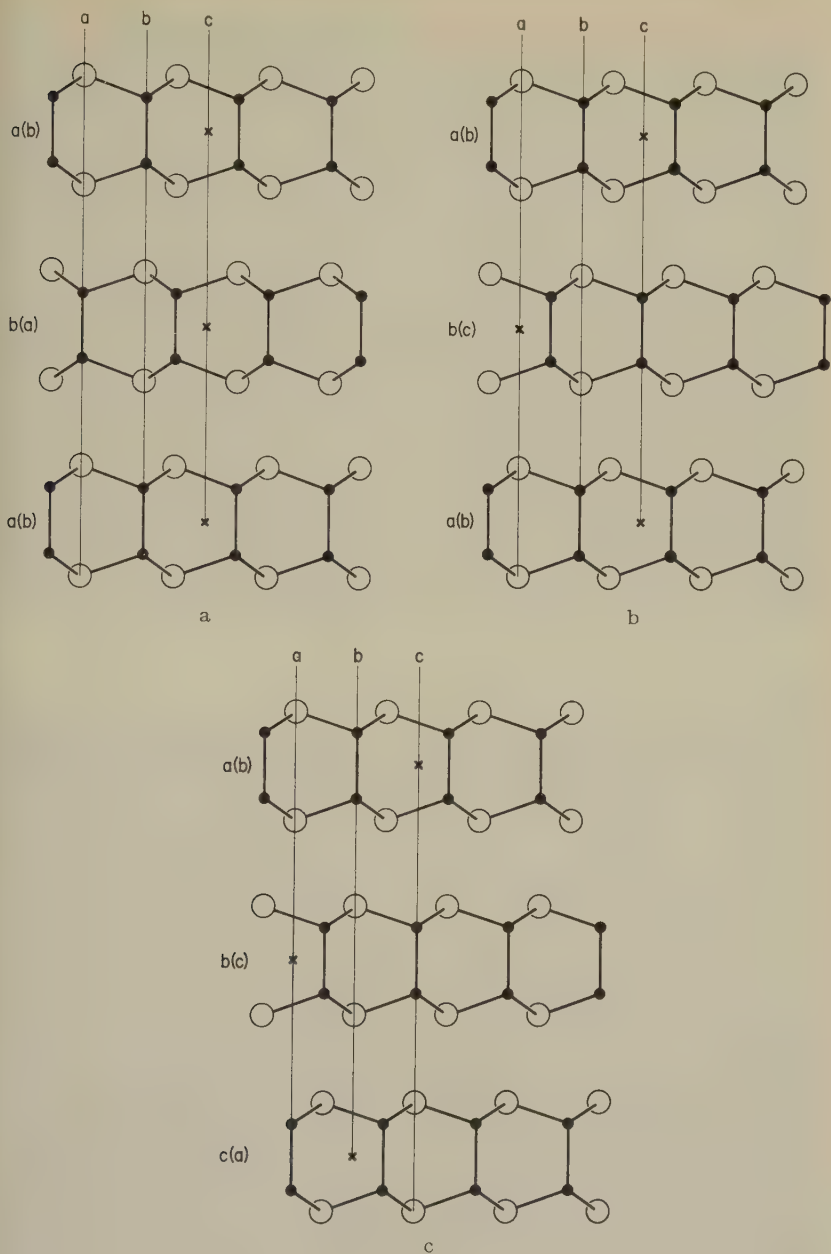


Fig. 3

The structures of GaS (a), and GaSe; (b) hexagonal;  
(c) rhombohedral modification

symbols  $a(b)$ ,  $b(c)$ ,  $c(a)$ , ... which indicate the positions of the anions  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and those of the cations  $(a)$ ,  $(b)$ ,  $(c)$ .

As a consequence of the different stacking, the stacking faults which will occur in the three structures, if part of a crystal is slipped along one of its layers, will be different. Indeed, it can readily be shown that *the energy associated with a stacking fault in GaS (Fig. 3a) is relatively large, while the stacking fault energy in GaSe (Figure 3b and 3c) is small*. Thus, if we displace all the layers below the  $b(a)$  layer in Figure 3a by the distance  $a-b$  towards the left, the stacking sequence which in Figure 4 is labelled GaS will result. It follows from these figures that in the unfaulted regions the anions of a layer lie directly above the cations of the next lower layer and vice versa, and that this relation no longer holds across the fault; here the cations lie opposite each other and the anions have no neighbour directly opposite. Because of the electric charge associated with the cations and anions, considerable energy is required to create such a fault.

<u>GaS</u>		<u>GaSe (hex.)</u>
$a(b)$		$a(b)$
$(a)b$		$b(c)$
$a(b)$		$a(b)$
$(a)b$	fault	$b(c)$
----- $c(a)$		----- $c(a)$
$(c)a$		$a(b)$
$c(a)$		$c(a)$
$(c)a$		$a(b)$

Fig. 4

Stacking faults in GaS and GaSe

If, on the other hand, all the layers below a  $b(c)$  layer of Figure 3b are displaced in the same way, the second stacking sequence (Fig. 4, GaSe hex.) results. The corresponding stacking fault energy is expected to be very low since the relation between the layers  $b(c)$  and  $c(a)$  across the fault is exactly the same as the relation between the layers  $a(b)$  and  $b(c)$  in the unfaulted crystal. Indeed the stacking fault energy here arises from the change in the relative position of second-nearest neighbour layers and, in view of the thickness of the layers ( $\sim 8 \text{ \AA}$ ), must be small. The situation is similar in the rhomboedral structure of GaSe (Fig. 3c).

This expected difference between the stacking fault energy in the two materials is confirmed by electron microscope observations of dislocation

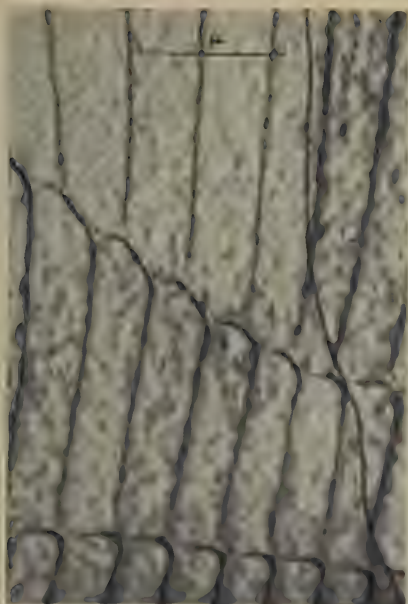


Fig. 5. Dislocations in GaS



Fig. 6. Dislocation network in GaS



Fig. 7. Dislocation network in GaSe



Fig. 8. Dislocation network in GaSe

networks. In GaS crystals grown from the melt<sup>6)</sup> and deformed during cleavage the networks consist essentially of total dislocations. Appreciable splitting of these dislocations into partials is observed only at nodes (Fig. 5) so that networks similar to those in graphite described by AMELINCKX and DELAVIGNETTE<sup>7)</sup> are also found in GaS (Fig. 6). Rather than the dislocation lines themselves, Figure 6 reveals a pronounced contrast between the faulted (dark) and the unfaulted (light) regions of the sample. The strong curvature of the edges of the faulted areas, i.e. of the partial dislocations, is indicative of the high stacking fault energy of GaS.

In contrast, networks in GaSe have a strikingly different appearance. Figure 7 shows large areas of stacking fault bounded by essentially straight partial dislocations, indicating an extremely low stacking fault energy for this compound. Indeed, the networks of Figures 7 and 8 can both be interpreted as arising from the interaction of two sets of ribbons of stacking fault. A detailed discussion of these networks, to be given elsewhere, reveals that they are formed by partial dislocations.

In conclusion, we should like to point out that the present studies strongly support the GaSe structures proposed by SCHUBERT *et al.*<sup>2)</sup>. In view of the ease with which stacking faults can form in GaSe, one might, in fact, expect to find other modifications with more complex stacking sequences than those given in Figures 3b and 3c.

#### *References*

- <sup>1)</sup> P. FIELDING, G. FISCHER, and E. MOOSER, *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 434 (1959).
- <sup>2)</sup> K. SCHUBERT, E. DÖRRE, and M. KLUGE, *Z. Metallkunde* **46**, 216 (1955).
- <sup>3)</sup> H. HAHN and G. FRANK, *Z. anorg. allg. Chem.* **278**, 340 (1955).
- <sup>4)</sup> L. I. TATARINOVA, YU. K. AULEITNER, and Z. G. PINSKER, *Kristallografiia* **1**, 537 (1956).
- <sup>5)</sup> S. A. SEMILETOV, *Kristallografiia* **3**, 288 (1958).
- <sup>6)</sup> A. BECK and E. MOOSER, *Helv. Phys. Acta* **34**, 370 (1961).
- <sup>7)</sup> S. AMELINCKX and P. DELAVIGNETTE, *J. Appl. Phys.* **31**, 2126 (1960).

### **Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von $\text{SnSe}_2$**

von C. FRÖHLICH und F. HULLIGER

(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich)

und E. STEIGMEIER

(AG Brown, Boveri & Cie., Baden)

Erscheint demnächst in den *Helv. Phys. Acta*

## Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ah}_2\text{Se}$

von G. BUSCH und B. HILTI

(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich)

und E. STEIGMEIER

(AG Brown, Boveri & Cie., Baden)

Erscheint in Zeitschrift für Naturforschung

## Neue halbleitende Verbindungen vom Sulvanit-Typ

von F. HULLIGER

(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich)

Die Struktur des kubischen Minerals Sulvanit,  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$ , wurde von PAULING und HULTGREN<sup>1)</sup> an natürlichen Einkristallen bestimmt. Seine Raumgruppe ist  $T_d^1 - P \bar{4}3 m$ , die Atomlagen

1 V in  $(0\ 0\ 0)$ ,

3 Cu in  $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$ ,  $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$ ,  $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ ,

4 S in  $(x\ x\ x)$ ,  $(x\ \bar{x}\ \bar{x})$ ,  $(\bar{x}\ x\ \bar{x})$ ,  $(\bar{x}\ \bar{x}\ x)$ , mit  $x = 0,235 \pm 0,004$ .

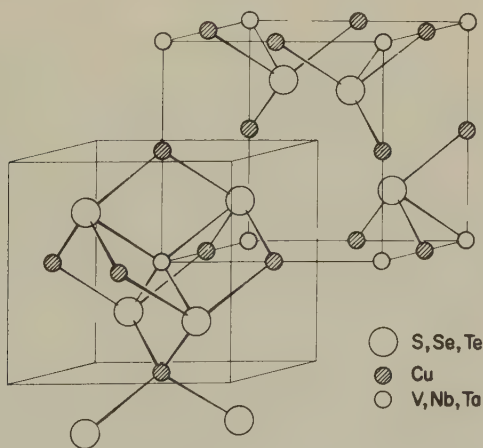


Fig. 1

Atomlagen in der Sulvanit-Struktur, nach<sup>1)</sup>

Jedes Metallatom ist von 4 Schwefelatomen umgeben. Beim V bilden die benachbarten S ein reguläres, beim Cu ein fast reguläres Tetraeder. Jedes S besitzt als Nachbarn 3 Cu in 3 Ecken eines fast regulären Tetraeders und 1 V in der negativen Lage der 4. Ecke. Die Deformation des S-Gitters wird verursacht durch das asymmetrische elektrostatische Feld der 4 benachbarten Kationen, sowie durch den Grössenunterschied zwischen Cu und V.

Ein idealisiertes Gitter erhält man mit  $x = 1/4$ . Darin besetzen die S die Lagen einer kubisch dichtesten Kugelpackung. Eine kubische oder hexagonale Kugelpackung (kKP bzw. hKP) von  $n$  Atomen begrenzt  $2n$  Tetraederlücken und  $n$  Oktaederlücken. Bezeichnen wir das Grundgitter, also die kKP (in unserem Fall das S-Teilgitter) mit  $\Gamma$ , die beiden Sätze der Tetraederlücken, welche aus  $\Gamma$  durch Verschiebung um  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  bzw.  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$  hervorgehen, mit  $\tau_1$  und  $\tau_2$  und schliesslich die Oktaederlücken, welche aus  $\Gamma$  durch Verschiebung um  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  entstehen, mit  $\Omega$ . Dann lauten die Koordinaten des Anionengrundgitters und seiner Lücken:

$$\begin{aligned} \Gamma: & \left(0 \ 0 \ 0\right), \quad \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right), \quad \left(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right), \quad \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}\right), \\ \tau_1: & \left(\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}\right), \quad \left(\frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4}\right)^*, \quad \left(\frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4}\right)^*, \quad \left(\frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4}\right)^*, \\ \tau_2: & \left(\frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4}\right)^{**}, \quad \left(\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4}\right), \quad \left(\frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}\right), \quad \left(\frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4}\right), \\ \Omega: & \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right), \quad \left(0 \ 0 \ \frac{1}{2}\right), \quad \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0\right), \quad \left(0 \ \frac{1}{2} \ 0\right). \end{aligned}$$

Im idealisierten Sulvanitgitter befinden sich die S in  $\Gamma$ , die Cu in den mit \* bezeichneten Lagen von  $\tau_1$  und die V in der mit \*\* bezeichneten Lage von  $\tau_2$ . Dadurch, dass die Metallatome nicht dem gleichen Satz der Tetraederlücken angehören, unterscheidet sich die Sulvanit-Struktur von den aus der Zinkblende ableitbaren Strukturen, wie der Chalkopyrit- ( $\text{CuFeS}_2$ ) der Stannit- ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ) und vor allem der Famatinit-Struktur ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ).

Bei den meisten Sulfid-Halbleitern führt ein Ersatz des S durch Se auf einen isomorphen Halbleiter mit geringerer Aktivierungsenergie. Ist der Bandabstand beim Selenid noch relativ gross, so existiert meist auch das Tellurid<sup>2)</sup>.

So gelangten wir vom Sulvanit  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$  durch Ersatz von S durch Se und Te, sowie von V durch Nb und Ta auf eine Reihe isotyper Verbindungen. Diese wurden aus den Elementen bei 600–800°C zusammengesintert und ihre Gitterkonstanten aus Debye-Scherrer-Aufnahmen bestimmt (21–23°C;  $\pm 0,002 \text{ \AA}$ ):



	a(Å)		a(Å)		a(Å)
Cu <sub>3</sub> VS <sub>4</sub>	5,391	Cu <sub>3</sub> VSe <sub>4</sub>	5,569	Cu <sub>3</sub> VTe <sub>4</sub>	5,859 <sub>5</sub>
Cu <sub>3</sub> NbS <sub>4</sub>	5,500	Cu <sub>3</sub> NbSe <sub>4</sub>	5,654*)	Cu <sub>3</sub> NbTe <sub>4</sub>	5,923
Cu <sub>3</sub> TaS <sub>4</sub>	5,514	Cu <sub>3</sub> TaSe <sub>4</sub>	5,664	Cu <sub>3</sub> TaTe <sub>4</sub>	5,928

Zum Vergleich seien die Gitterkonstanten einiger verwandter Verbindungen aufgeführt (auf kubisches Gitter umgerechnet):

ZnS	5,41 Å	ZnSe	5,66 Å	ZnTe	6,09 Å
Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	~ 5,26 Å	Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>4</sub>	~ 5,52 Å <sup>2</sup> )		
Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub>	~ 5,38 Å	Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>4</sub>	~ 5,64 Å <sup>2</sup> )		

Zwischen den reinen Verbindungen sind Mischkristalle verschiedener Art möglich:

Cu <sub>3</sub> VS <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	5,480 Å	Cu <sub>3</sub> V <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> Se <sub>4</sub>	5,609 Å
Cu <sub>3</sub> TaS <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Te	5,660 Å	Cu <sub>3</sub> Nb <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> Te <sub>4</sub>	5,925 Å

Da Nb<sup>5+</sup> und Ta<sup>5+</sup> sich grössenmässig fast nicht unterscheiden, sind diese Elemente besonders geeignet, sich gegenseitig zu ersetzen. V, Nb und Ta können z.T. auch durch As und Sb substituiert werden. Der Ersatz von Cu durch Ag führt auf ein anderes Kristallgitter.

Da im kubischen Grundgitter keine Kation-Kation-Bindungen auftreten und durch die 8 Valenzelektronen pro Anion das Valenzband gerade gefüllt wird, ist in diesen Verbindungen die Voraussetzung für nichtmetallischen Charakter erfüllt. Alle diese Verbindungen sind denn auch Halbleiter oder Isolatoren.

Interessant scheint uns die Tatsache, dass die Aktivierungsenergie weitgehend durch das Übergangselement bestimmt wird. So äussert sich die Verschiebung der Energie der d-Elektronen mit steigender Hauptquantenzahl in einer deutlichen Zunahme von  $\Delta E$ , in Analogie zu binären Verbindungen von Übergangselementen mit leerer d-Schale (wie TiS<sub>2</sub> → ZrS<sub>2</sub>, TiS<sub>3</sub> → ZrS<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> → Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> usw.), im Gegensatz jedoch zu den übrigen Halbleiterverbindungen. Die Zunahme der Aktivierungsenergie beim Übergang von 5-wertigen V-Verbindungen zu 4-wertigen Ti-Verbindungen tritt auch bei den entsprechenden Cu-S-Verbindungen auf. Cu<sub>2</sub>TiS<sub>3</sub> zeigt eine beträchtlich grössere Energielücke als Cu<sub>3</sub>VS<sub>4</sub>. Der Übergang von S zu Se und Te bewirkt die übliche Verbreiterung und Verschiebung des Valenzbandes und damit eine Abnahme von  $\Delta E$ .

Ob sowohl die optische Absorption im Sichtbaren (Cu<sub>3</sub>NbS<sub>4</sub> z.B. ist gelb, Cu<sub>3</sub>NbSe<sub>4</sub> rot) wie die thermische Aktivierungsenergie durch die nichtbindenden d-Niveaux bestimmt wird oder ob diese bloss zusätzlich als Akzeptoren wirken (die auf Thermospannung geprüften Proben Cu<sub>3</sub>VTe<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>NbTe<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>TaTe<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>VSe<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> und Cu<sub>3</sub>NbSSe<sub>2</sub>Te waren ausnahmslos p-Typ-Halbleiter), kann noch nicht entschieden werden. Eine

\*) Pulverisierte Einkriställchen ergaben denselben Wert.

Beziehung besteht auf alle Fälle zwischen Aktivierungsenergie und magnetischer Suszeptibilität. Alle Verbindungen sind schwach diamagnetisch. Die Abnahme des temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteils (des Van Vleck-Terms, der durch höher liegende, unbesetzte Energiezustände verursacht wird) beim Übergang von den V- zu den Nb-Verbindungen ist begleitet von einer Zunahme der Aktivierungsenergie:

	$10^6 \cdot \chi_M^{\text{para}}$	$\Delta E(\text{eV})$ geschätzt
$\text{Cu}_3\text{VS}_4$	120	$\sim 1$
$\text{Cu}_3\text{NbS}_4$	70	$2,5 \div 3$
$\text{Cu}_3\text{TaS}_4$	55	$\sim 3$

$\chi_M^{\text{para}}$  bedeutet den auf  $T = \infty$  extrapolierten paramagnetischen Anteil pro Mol in CGS-Einheiten.

Zur Berechnung von  $\chi_M^{\text{dia}}$  wurden die Werte von SELWOOD<sup>3)</sup> benützt.

Dieser Zusammenhang zwischen paramagnetischem Anteil und Aktivierungsenergie äussert sich noch deutlicher bei den Oxyden  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden auf der Apparatur von Herrn S. YUAN durchgeführt. Für sein freundliches Entgegenkommen möchte ich ihm herzlich danken.

#### Literatur

- <sup>1)</sup> L. PAULING und R. HULTGREN, Z. Krist. 84, 204 (1933).
- <sup>2)</sup> G. BUSCH und F. HULLIGER, Helv. Phys. Acta 33, 657 (1960).
- <sup>3)</sup> P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publ., New York (1956).

### Über Nichtlinearitäten in Elektronenleitern

par R. JAGGI

(IBM Laboratory, Zürich)

A paraître dans Physical Review

### Sur des effets liés à l'inertie de courants en régime permanent

par A. L. PERRIER (Lausanne)

A la suite de la communication de M. R. JAGGI, le professeur PERRIER exprime sa satisfaction que l'on puisse observer des variations de résistivité par modifications de densités de courant. Il rappelle à ce propos qu'un tel effet a été prévu par lui dans une note théorique en 1925<sup>1)</sup>. Faute

d'équipements, et aussi de temps à l'époque, il n'avait pu procéder à des expériences. La prévision en question faisait partie d'un ensemble plus général étudié notamment en vue de trouver des expériences de *détermination directe des densités de charges* prenant part au courant (c.-à.-d. donc leurs vitesses moyennes d'écoulement).

A cet ensemble se rattache un autre effet apparenté prévu dans une note subséquente<sup>2)</sup> et, à la connaissance de l'auteur, non encore soumis à des essais; sous la forme la plus simple: un disque est le siège d'un courant à lignes de force radiales; si on lui imprime un mouvement uniforme de rotation, *il se superpose une nappe de courant à lignes d'écoulement circulaires*, concentriques au disque; ou s'il a subi une incision radiale, il s'établit une différence de potentiel entre ses bords (champ électrique sensiblement circulaire).

Ce phénomène («transversal») est proportionnel à l'intensité du «primaire» et à la vitesse angulaire tandis que le précédent («longitudinal») dépend du carré de l'intensité. De plus, ce dernier *change de signe* avec celui des véhicules de courant, tandis que le sens du transversal *ne dépend pas de ce signe*; en sorte qu'avec un primaire constitué par un double écoulement (positif et négatif) la valeur numérique de l'effet est la *somme arithmétique* de celle des deux composants. Ce caractère *différencie* essentiellement *le phénomène de celui de Hall* duquel par ailleurs il peut être rapproché; et cela souligne son importance en ce que la connaissance des deux apporterait de très utiles informations sur les deux types de véhicules.

Une étude plus attentive est nécessaire en vue d'une mise au point actuelle, notamment sur certains aspects thermiques, et les conditions favorables de l'expérience; l'auteur compte y procéder sans retard.

#### Bibliographie

- <sup>1)</sup> A. L. PERRIER, Manifestations mécaniques et électriques des accélérations d'électrons en régime permanent. Bull. Soc. Vaud. sc. natur. 56, 39-45 (1925).
- <sup>2)</sup> A. L. PERRIER, Sur des effets mécanoélectriques et mécanothermiques transversaux, Soc. Vaud. Sc. naturelles 56, 145-149 (1926).

### Résonance quadrupolaire du $\text{Li}^7$ dans $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , $\text{D}_2\text{O}$

par E. BRUN et B. DERIGHETTI

(Physik-Institut der Universität Zürich)

Les mesures existantes<sup>1) 2) 3)</sup> des transitions quadrupolaires du  $\text{Li}^7$  dans le sulfate de lithium monohydraté sont incomplètes et aboutissent à des résultats discordants.

La difficulté de la mesure réside dans le fait que le  $\text{Li}^7$  possède un temps de relaxation très long, et que la présence de plusieurs atomes dans la cellule élémentaire donne un mélange de raies difficilement résolubles.

$\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  possède une structure monocline du type C22.P21. Il y a deux molécules par cellule élémentaire qui se déduisent l'une de l'autre par une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe des  $b$  plus une translation de  $b/2^4)^5$ . Les quatre atomes de  $\text{Li}$  contenus dans la cellule élémentaire se partagent en deux groupes de deux atomes équivalents, c'est-à-dire que, dans chaque groupe, les gradients du champ électrique ne diffèrent que d'une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe des  $b$ .

Le spin du  $\text{Li}^7$  est  $3/2$ . L'interaction du moment quadrupolaire du lithium avec le gradient du champ électrique cristallin, divise la raie de résonance magnétique nucléaire en une raie centrale pratiquement inchangée et deux satellites, dont la séparation est:

$$2\Delta\nu = \frac{e \cdot Q}{h} V_{zz}.$$

$V_{zz}$  étant la composante du gradient du champ électrique dans la direction du champ magnétique  $H_0$ .

Dans le cas du  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , les quatre atomes de lithium nous donneront quatre paires de satellites et une raie centrale. La présence des sites équivalents se traduira par les faits suivants

a) si on mesure  $2\Delta\nu$  en fonction de l'orientation du cristal, pour le cas où  $H_0$  est parallèle à l'axe des  $b$ , la figure obtenue sera symétrique par rapport à la position  $H_0$  parallèle à  $b$  (voir Fig. 2 et 3).

b) lorsque  $H_0$  est dans le plan  $a-c$ , les satellites des sites identiques sont confondus. On ne verra donc que deux paires de satellites (voir Fig. 1).

Du point de vue expérimental la situation était assez confuse<sup>1) 2) 3)</sup>:

- 1) POUND ne trouvait qu'une paire de satellites,  $H_0$  étant dans le plan  $b-c$  (alors que la théorie en prévoit quatre).
- 2) BECKER parle de trois paires de satellites.
- 3) MURAKAMI et HIRAHARA ont mesuré la position des raies de spectre en fonction de l'orientation du cristal, toujours pour  $H_0$  dans le plan  $b-c$ , et ils n'ont observé que deux paires de satellites.

Nous avons repris ces mesures d'une façon systématique en suivant la méthode des trois rotations de VOLKOFF<sup>6)</sup>. Notre échantillon était un monocristal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ . La présence du deuterium a légèrement diminué la largeur des lignes. Nous avons utilisé un spectromètre de haute sensibilité réglé à la fréquence de 12,47 MHz. Les trois axes de rotation étaient:

$OX$ : même sens que l'axe des  $b$

$OY$ : perpendiculaire aux axes  $b$  et  $c$ ; dirigé dans le sens de  $a$

$OZ$ : dans le sens contraire à l'axe des  $c$

Dans les figures 1, 2 et 3 nous donnons la distance  $2\Delta\nu$  entre les satellites en fonction de l'orientation pour les trois rotations. Les résultats prévus par la théorie sont confirmés. Cependant les quatre paires de satellites ne sont jamais visibles à la fois.

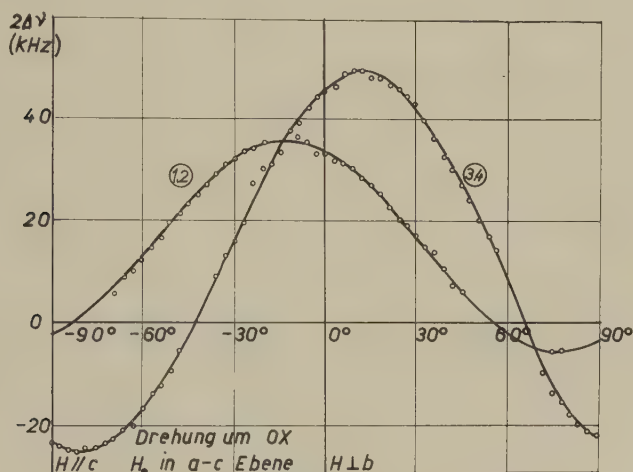


Fig. 1

Rotation du cristal autour de l'axe  $OX$ : distance entre les satellites.  $H_0$  est dans le plan  $a-c$ , les satellites dus aux sites équivalents sont confondus

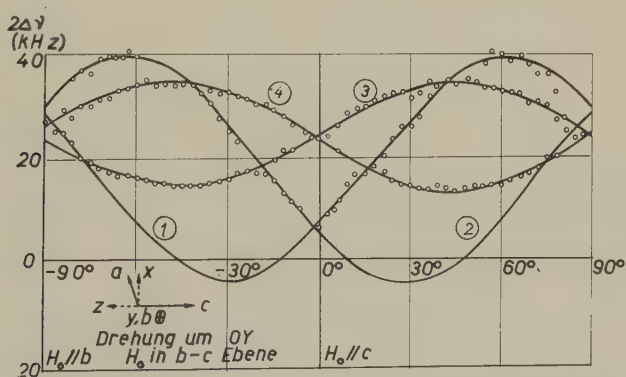


Fig. 2

Rotation du cristal autour de l'axe  $OY$ : distance entre les satellites. Les mesures précédentes<sup>1) 2) 3)</sup> avaient été effectués pour cette orientation



A partir des courbes des figures 1, 2, 3 on calcule les tenseurs  $eQ/(h) V_{zz}$  dans le système  $XYZ$ . Dans notre cas six tenseurs étaient possibles, suivant la façon dont on combinait les courbes. Nous avons effectué une quatrième mesure de rotation autour d'une autre direction afin d'éliminer les deux mauvaises combinaisons.

Les résultats sont les suivants:

A) *Premier groupe d'atomes de lithium équivalents (Courbes 1 et 2, figures 1, 2, 3).*

Valeurs propres du tenseur  $eQ/(h) V_{zz}$ :

$$\gamma_1 = -2,49 \text{ kHz}, \quad \gamma_2 = -35,56 \text{ kHz}, \quad \gamma_3 = 38,05 \text{ kHz}.$$

Constante de couplage quadrupolaire  $eQ/(h) V_{zz\max} = 38,05 \text{ kHz}$ . Facteur d'asymétrie:

$$\eta = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_3} = 0,87.$$

Cosinus directeurs  $\lambda, \mu, \nu$  des axes principaux par rapport au système  $XYZ$  (pour le tenseur relatif à la courbe 1):

$$\begin{array}{lll} \lambda_1 = 0,471 & \mu_1 = -0,236 & \nu_1 = 0,850 \\ \lambda_2 = 0,063 & \mu_2 = 0,970 & \nu_2 = 0,234 \\ \lambda_3 = 0,880 & \mu_3 = 0,056 & \nu_3 = -0,472 \end{array}$$

B) *Deuxième groupe d'atomes de lithium (Courbes 3 et 4).*

Valeurs propres du tenseur

$$\gamma_1 = -22,24 \text{ kHz}, \quad \gamma_2 = -34,72 \text{ kHz}, \quad \gamma_3 = 56,96 \text{ kHz}.$$

Constante de couplage quadrupolaire  $eQ/(h) V_{zz\max} = 56,96 \text{ kHz}$ . Facteur d'asymétrie  $\eta = 0,22$ .

Cosinus directeurs des axes principaux par rapport au système  $XYZ$  (Tenseur relatif à la courbe 3):

$$\begin{array}{lll} \lambda_1 = 0,513 & \mu_1 = 0,330 & \nu_1 = 0,792 \\ \lambda_2 = 0,811 & \mu_2 = 0,117 & \nu_2 = -0,573 \\ \lambda_3 = -0,282 & \mu_3 = 0,937 & \nu_3 = -0,208 \end{array}$$



Les cosinus directeurs des axes principaux pour le deuxième atome de lithium de chaque groupe, s'obtiennent en changeant les signes des cosinus des directions 2 et 3 (rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe des  $b$ ). Il n'a pas été possible d'identifier les groupes dans la cellule élémentaire. Le moment quadrupolaire du  $\text{Li}^7$  étant  $4,2 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ , les valeurs maximales du gradient du champ électrique cristallin sont :

$12,53 \cdot 10^{12} \text{ Cgs}$  pour le premier groupe,

$18,71 \cdot 10^{12} \text{ Cgs}$  pour le second.

On pourrait essayer de calculer ce gradient à partir du réseau cristallin (modèle ionique). La position des atomes dans la cellule élémentaire n'est cependant pas connue avec assez de précision pour pouvoir entreprendre un tel travail.

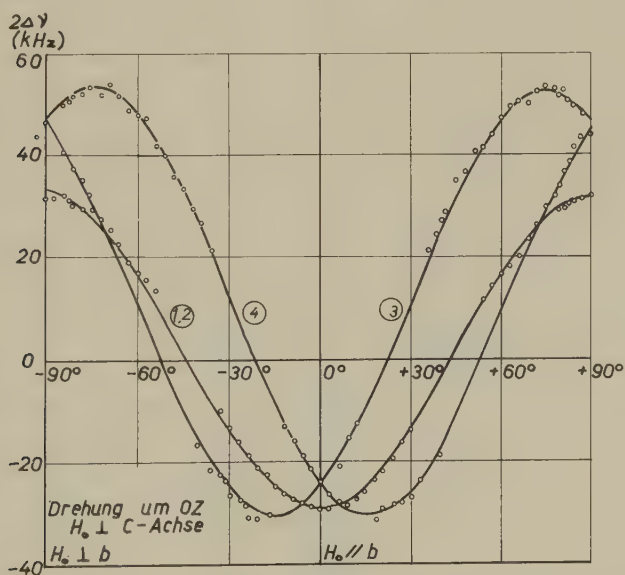


Fig. 3

Rotation du cristal autour de l'axe OZ: distance entre les satellites

### Bibliographie

- 1) R. V. POUND, *Phys. Rev.* **79**, 685 (1950).
- 2) G. BECKER, *Z. Physik* **130**, 415 (1951).
- 3) M. MURAKAMI and E. HIRAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 607 (1956).
- 4) G. E. ZIEGLER, *Z. Krist.* **89**, 456 (1934).
- 5) A. C. LARSEN and L. HELMHOLTZ, *J. Chem. Phys.* **22**, 2049 (1954).
- 6) VOLKOFF, PETCH et SMELLIE, *Canad. J. of Phys.* **30**, 270 (1952).

Elektrische Quadrupolwechselwirkung von  $\text{Al}^{27}$  in  $\text{AlPO}_4$ 

von E. BRUN\*), P. HARTMANN\*), F. LAVES\*\*) und D. SCHWARZENBACH\*\*)

(Physik-Institut der Universität\*) und Institut für Kristallographie der ETH\*\*), Zürich)

$\text{AlPO}_4$  ist eine mit Quarz eng verwandte Substanz. Die röntgenographisch ermittelte Länge der  $a$ -Achse des Elementarparallelepipeds von  $\text{AlPO}_4$  ist nahezu gleich derjenigen von Quarz, die  $c$ -Achse ist annähernd doppelt so lang. Die Raumgruppe ist für beide Kristalle dieselbe:  $P3_121$  bzw.  $P3_221$ . Es wurden bei  $\text{AlPO}_4$  auch achsenparallele Zwillinge nachgewiesen, die dem Brasilianer- und Dauphineergesetz bei Quarz entsprechen.

Die Verwandtschaften lassen sich durch eine Ableitung der Struktur des  $\text{AlPO}_4$  aus der Quarzstruktur erklären: Die Hälfte der Si des Quarz, die auf zweizähligen Drehachsen sitzen, wird durch Al, die andere Hälfte durch P ersetzt, wobei die Symmetrien der Raumgruppe verlangen, dass die zweizähligen Drehachsen erhalten bleiben. Da eine dreizählige Schraubenachse ( $= c$ ) vorhanden ist, hat dies Schichten von Al und P senkrecht zu dieser Achse zur Folge (Fig. 1). Die Sauerstofftetraeder um Al und P sind natürlich nicht gleich gross. Die genauen Strukturparameter sind zurzeit noch unbekannt<sup>1)</sup>.

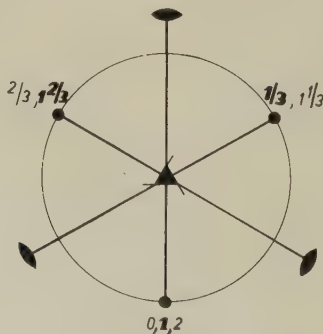


Fig. 1

$0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \dots$  z-Koordinaten der Si-Atome in Quarz in Einheiten von  $c$ .

$0, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \dots$  P } in  $\text{AlPO}_4$  in Einheiten von  $c/2$ .  
 $\frac{1}{3}, 1, \frac{2}{3}, \dots$  Al }

Schichtenbildung durch translatorische Vervielfältigung.

Es wurde die magnetische Kernresonanz von  $\text{Al}^{27}$  ( $I = 5/2$ ,  $\mu = +3,6385 \mu_K$ ,  $Q_{Al} = 0,149 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) in einem Magnetfeld von ca. 7000–9000 Gauss untersucht. Die beobachteten Signale zeigten die charakteristischen elektrischen Quadrupoleffekte: von der Orientierung Kristall/

Magnetfeld abhängige Aufspaltung in fünf Komponenten. Die Untersuchungen ergaben folgende Resultate:

a) Alle Resonanzspektren können als Superposition von drei Systemen zu 5 Linien – entsprechend der Anordnung der Al-Atome in drei verschiedenen, aber gleichwertigen Lagen – interpretiert werden.

b) Die Zentrallinien und Satelliten sind in jeder Orientierung ziemlich scharf, was als weitgehend geordnete (Al, P)-Verteilung in  $\text{AlPO}_4$  gedeutet werden kann (Fig. 2).

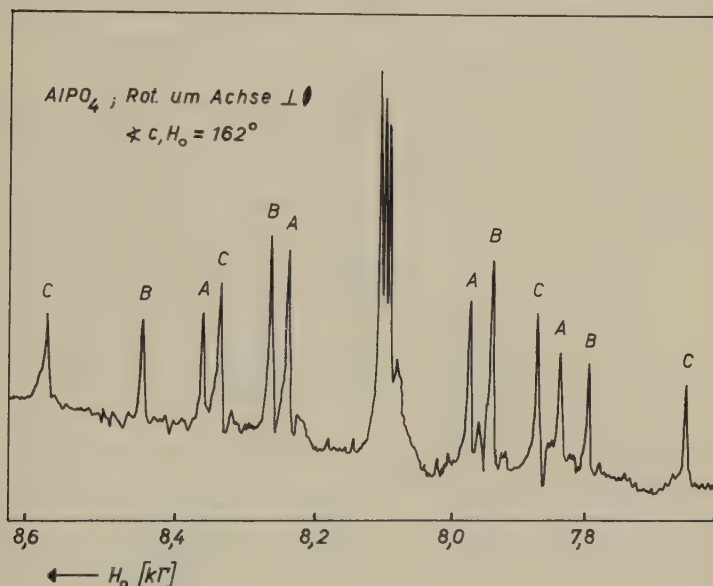


Fig. 2

Magnetisches Kernresonanzspektrum von  $\text{Al}^{27}$  in  $\text{AlPO}_4$

c) Die Orientierungsabhängigkeit der Spektren bei Rotation des Kristalls um drei ausgezeichnete, zueinander orthogonale Achsen muss auf Grund der Symmetrie wie folgt gefordert werden:

1. Rotation um  $c$ : Die Folge der Aufnahmen sind spiegelbildlich bezüglich  $30^\circ$  (Winkel zwischen Magnetfeld  $H_0$  und zweizähliger Achse) und zeigen eine Periodizität von  $60^\circ$ .
2. Rotation um eine Achse senkrecht zur zweizähligen Achse und senkrecht zu  $c$ : Die Folge der Aufnahmen muss spiegelbildlich bezüglich der Lage  $H_0 \perp c$  bzw.  $H_0 \parallel c$  sein (Fig. 3).

3. Rotation um zweizählige Achse: Zwei Aufspaltungen müssen stets zusammenfallen.

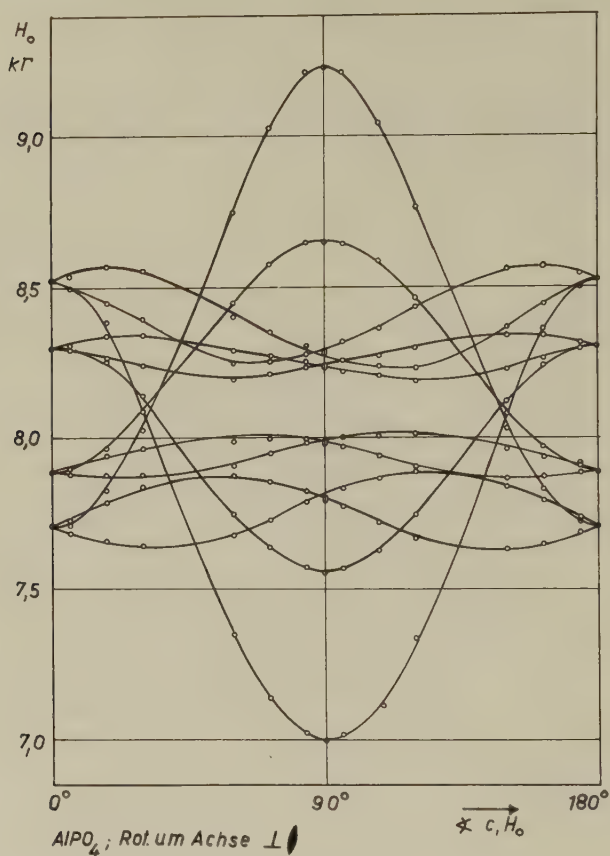


Fig. 3

Winkelabhängigkeit der  $\text{Al}^{27}$ -Resonanzen

Alle Forderungen wurden durch die Messungen bestens erfüllt.

d) Die Anwendung der Methode von VOLKOFF *et al.*<sup>2)</sup> ergab aus der Orientierungsabhängigkeit der Aufspaltungen für die Quadrupolkopplungskonstante:

$$\frac{e Q V_{zz}}{h} = (4,088 \pm 0,004) \text{ Megahertz.}$$

Der Asymmetrieparameter für den elektrischen Feldgradienten-Tensor beträgt:  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = 0,367$ .

Mit dem bekannten Wert von  $Q_{Al}$  berechnet sich der kristallelektrische Feldgradient in Richtung der zweizähligen Achse zu  $V_{ZZ} = 3,79 \cdot 10^{14}$  cgs.

e) Die Signalform lässt auf längere Relaxationszeiten schliessen (Größenordnung sec).

f) Aus Symmetriegründen können Brasilianerzwillinge bei beliebigen Rotationen, Dauphineerzwillinge bei Rotationen um  $c$  und um eine Richtung senkrecht zur zweizähligen Achse und senkrecht zu  $c$  keinen Einfluss auf das Spektrum haben. Bei der Rotation um die zweizählige Drehachse wurden kleine Signale (Verhältnis Signal/Rauschen ca. 2:1) beobachtet, die ihrer Winkelabhängigkeit gemäss Dauphineerzwillingen zugeordnet werden.

#### Literatur

- 1) R. BRILL und A. DE BRETTEVILLE, Acta Cryst. 8, 567 (1955).
- 2) VOLKOFF, PETCH and SMELLIE, Canad. J. of Phys. 30, 270 (1952).

### Elektrische Feldgradienten in Ionenkristallen

VON E. BRUN\*), S. HAFNER\*\*) und F. WALDNER\*)

(Physik-Institut der Universität\*) und Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH\*\*), Zürich

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Quadrupolkopplungskonstanten von Atomkernen in Kristallen gemessen worden. Ist das Quadrupolmoment des Atomkerns bekannt, so gestatten diese Messungen die experimentelle Ermittlung des Gradienten  $\nabla \mathbf{E}$  des elektrischen Kristallfelds  $\mathbf{E}$  am Ort des Atomkerns. Es stellt sich die Frage, ob es bei relativ ionischen Kristallen möglich ist, diese Feldgradienten mittels des reinen Ionenmodells angenähert zu berechnen.

Bei einem rein ionischen Kristall kann  $\nabla \mathbf{E}$  auf folgende Weise geschrieben werden:

$$\nabla \mathbf{E}_{\text{effektiv}} = \nabla \mathbf{E}_{\text{extern}} - \gamma_{\infty} \nabla \mathbf{E}_{\text{extern}} = (1 - \gamma_{\infty}) \nabla \mathbf{E}_{\text{extern}}$$

$\gamma_{\infty}$  ist der Sternheimer-Faktor. Er wurde für  $Al^{27}$  von BERSOHN<sup>1)</sup> und BURNS<sup>2)</sup> theoretisch zu  $-2,5$  berechnet. BERSOHN<sup>3)</sup> verwendete das reine Punktladungsmodell zur Berechnung von  $\nabla \mathbf{E}_{\text{extern}}$  am Ort des  $Al^{27}$ -Kerns für Korund ( $Al_2O_3$ ). Aus dem Vergleich mit  $\nabla \mathbf{E}_{\text{gemessen}}$  erhielt er für  $\gamma_{\infty}$  einen Wert von  $\approx 5$ .

Eine Berücksichtigung höherer Momente (Dipol- und Quadrupolmoment) der elektronischen Ladungsverteilungen der Ionen zeigt aber, dass

diese noch beträchtliche Beiträge zu  $\nabla \mathbf{E}_{\text{Punkt}}$  liefern können, die das Resultat wesentlich beeinflussen. Unter der Voraussetzung, dass der Feldgradient achsialsymmetrisch ist, kann man  $\nabla \mathbf{E}_{\text{extern}}$  wie folgt entwickeln:

$$\nabla \mathbf{E}_{\text{extern}} = \nabla \mathbf{E}_{\text{Punkt}} + \nabla \mathbf{E}_{\text{Dipol}} + \nabla \mathbf{E}_{\text{Quadrupol}} + \dots$$

$$\nabla \mathbf{E}_{\text{Dipol}} = k_1 \alpha \mathbf{E}$$

$$\nabla \mathbf{E}_{\text{Quadrupol}} = k_2 \beta \nabla \mathbf{E}$$

$\alpha$ ,  $\beta$  sind die elektronischen Dipol- bzw. Quadrupol-Polarisierbarkeiten der Ionen.

$k_1$ ,  $k_2$  sind Faktoren, die durch die Kristallstruktur, d. h. durch die Abstände und Orientierung der Ionen zueinander festgelegt sind.

Der Einfluss der elektronischen Dipol- und Quadrupolmomente der Ionen auf den Feldgradienten am Ort von  $\text{Al}^{27}$  wurde für die Strukturen Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) zu berechnen versucht (der Feldgradient ist für beide Fälle achsialsymmetrisch). Das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  wurde zu diesem Zweck auf folgende Weise angenähert:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{Punkt}} + \mathbf{E}_{\text{Dipol}} + \mathbf{E}_{\text{Quadrupol}} + \dots$$

Bei der Ermittlung von  $\mathbf{E}_{\text{Punkt}}$ ,  $\mathbf{E}_{\text{Dipol}}$ ,  $\mathbf{E}_{\text{Quadrupol}}$ ,  $\nabla \mathbf{E}_{\text{Punkt}}$ ,  $\nabla \mathbf{E}_{\text{Dipol}}$  und  $\nabla \mathbf{E}_{\text{Quadrupol}}$  wurde eine genügend grosse Anzahl von Nachbarionen berücksichtigt ( $\approx 18000$ )<sup>4</sup>).

Leider sind die elektronischen Polarisierbarkeiten  $\alpha$  und  $\beta$  nur ungenau bekannt. Die Annahme eines  $\alpha$  für  $\text{O}^{2-}$  von  $1,0$ – $1,5 \text{ \AA}^{35}$ ) (die Polarisierung des  $\text{O}^{2-}$ -Ions beeinflusst  $\nabla \mathbf{E}_{\text{extern}}$  am stärksten) ergibt im Fall von Spinell einen Wert für  $\nabla \mathbf{E}_{\text{Dipol}}$ , der das 6–8fache von  $\nabla \mathbf{E}_{\text{Punkt}}$ <sup>6</sup>) beträgt ( $\nabla \mathbf{E}_{\text{Punkt}}$  allein würde ein  $\gamma_\infty$  von etwa 17 ergeben). Bei Korund liegen die Verhältnisse ähnlich.

Es scheint, dass bei der Berechnung des Feldgradienten  $\nabla \mathbf{E}_{\text{extern}}$  mittels des Ionenmodells die höheren Momente der Ladungsverteilungen der Ionen nicht vernachlässigt werden dürfen. Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschrift für Kristallographie.

#### *Literatur*

- <sup>1</sup>) T. P. DAS and R. BERSOHN (1956), *Phys. Rev.* 102, 733–738.
- <sup>2</sup>) G. BURNS (1959), *J. Chem. Phys.* 31, 1253–1255.
- <sup>3</sup>) R. BERSOHN (1958), *J. Chem. Phys.* 29, 326–333.
- <sup>4</sup>) Berechnet mit IBM-650.
- <sup>5</sup>) J. R. TESSMAN, A. H. KAHN and W. SHOCKLEY (1953), *Phys. Rev.* 92, 890–895.
- <sup>6</sup>) E. BRUN, ST. HAFNER, and P. HARTMANN, *Bulletin du Groupement AMPERE*, *Compte rendu du 9<sup>e</sup> Colloque*, Pise 12–16 septembre 1960.



**Propriétés électriques du SnTe**

P. FISCHER, P. JUNOD, Y. TIÈCHE  
(Laboratoire des Corps Solides EPF, Zurich)

Un travail paraîtra prochainement dans les *Helv. Phys. Acta*

**Symmetrische Silizium-Silizium-Kontakte**

G. BUSCH und H. SCHADE  
(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich)

Eine ausführliche Arbeit erscheint später

**Feldabhängigkeit der Thermoemission aus Silizium**

G. BUSCH, R. ZINGG und A. H. MADJID  
(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich)

Eine ausführliche Arbeit erscheint später

**Introduction à l'étude du frottement interne dans les solides**

par B. MARTINET, B. SECRÉTAN et B. VITTOZ  
(Laboratoire de Génie Atomique, EPUL, Lausanne)

Une publication complète paraîtra probablement dans *ZAMP*

**Phénomènes d'anélasticité,  
propagation d'ondes dans un solide linéaire idéal**

par B. SECRÉTAN, B. MARTINET et VITTOZ  
(Laboratoire de Génie Atomique, EPUL, Lausanne)

Une publication complète paraîtra probablement dans *ZAMP*

## Ein Absorptionsspektrometer mit photoelektrischer Registrierung für das nahe Schumanngebiet

VON C. VON PLANTA

(F. Hoffmann-La Roche & Cie AG., Basel)

Das im folgenden beschriebene Spektrometer dient dazu, Absorptionsspektren im ultravioletten Spektralgebiet zwischen 2400 und 1700 Å aufzunehmen.

Figur 1 zeigt das Spektrometer und die elektronischen Geräte für die photoelektrische Registrierung.

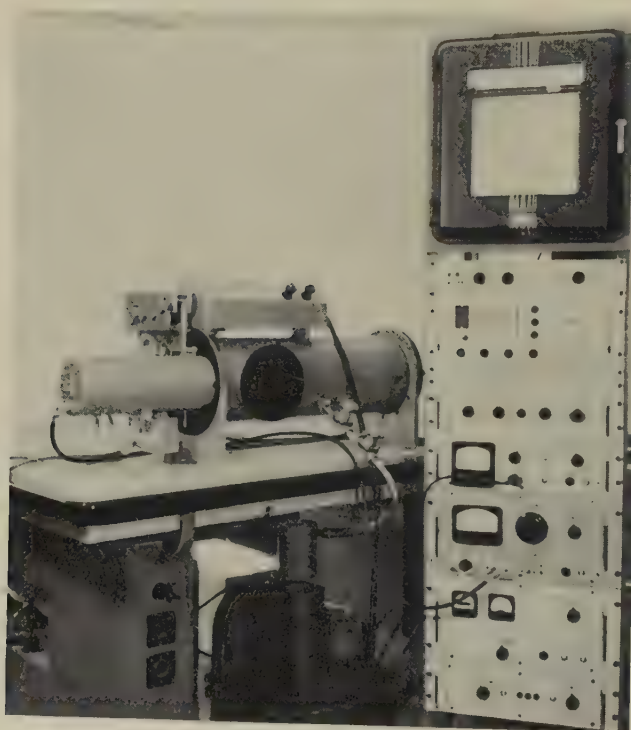


Fig. 1

Ansicht des Spektrometers

### 1. Optischer Teil

Es handelt sich um eine Ebert-Optik<sup>1)</sup> mit einem Plangitter\*) von 12000 Strichen pro cm und einer gravierten Fläche von  $6,5 \times 7,6$  cm.

\*) Geliefert von BAUSCH & LOMB, Optical Company, Rochester, N. Y.

Das Gitter hat einen Blazewinkel für  $2000 \text{ \AA}$  in 1. Ordnung. Der Ebertkreisradius beträgt  $12 \text{ cm}$  und die Brennweite des Kollimatorsiegels  $60 \text{ cm}$ . Die Spalte sind zur Kompensation des Astigmatismus Kreisbögen einer Länge von  $1,5 \text{ cm}$  auf dem Ebertkreis und ihre Breite kann mittels eines Spaltprogrammes so gesteuert werden, dass die aus dem Austrittspalt austretende Energie über das Spektrum konstant ist. Der Monochromator ist in einem Vakuumtank eingebaut, der mit 2  $\text{CaF}_2$ -Fenstern für den Eintritt und Austritt der Ultraviolettstrahlung versehen ist. Mittels einer Vakuumdurchführung kann das Gitter über ein Getriebe mit einem Synchomotor mit vier verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten gedreht und damit das Spektrum mit vier verschiedenen Geschwindigkeiten ( $20, 15, 10, 5 \text{ \AA min}^{-1}$ ) vom Austrittspalt abgetastet werden. Die Wellenlängeneichung erfolgte mit dem Hg-Emissionsspektrum (s. Fig. 2),

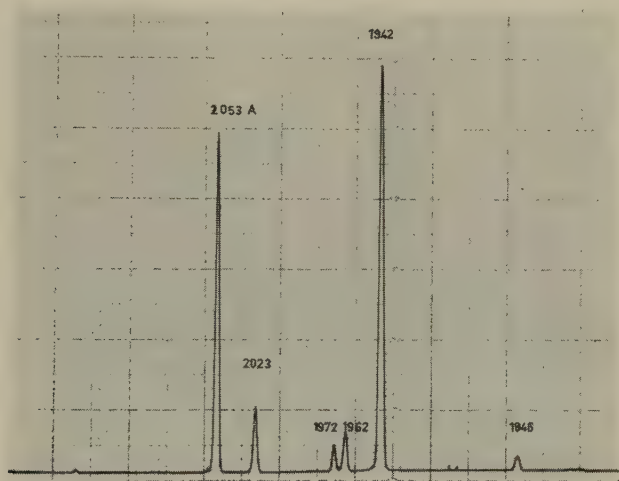


Fig. 2

Hg-Emissionsspektrum. Spaltbreite  $0,05 \text{ mm}$   
Aufgenommen mit einer Beckman-Hg-Lampe, Typ QSB 6Q/3751

das auch die Auflösung des Instruments zeigt. Die Wellenlänge kann auf einem dem Getriebe angeschlossenen Tourenzähler abgelesen werden. Der Vakuumtank wird zur Aufnahme von Spektren unterhalb von  $2000 \text{ \AA}$  mit einer zweistufigen Rotationspumpe auf einen Druck von  $10^{-3}$  Torr ausgepumpt. Der verbleibende nicht im Vakuum befindliche Lichtweg zwischen Lichtquelle und Eintrittsfenster und Austrittsfenster und Detektor einer Gesamtlänge von  $0,7 \text{ cm}$  wird mit Stickstoff gespült. Die Absorptionszelle befindet sich zwischen dem Austrittsfenster und dem Detektor. Die Fenster der Absorptionszelle sind aus Suprasil-Quarz und

die Schichtdicke ist durch einen Distanzring aus Gold von 0,03 cm Dicke gegeben. Als Lichtquelle wird eine Deuteriumentladungsröhre mit aufgeschmolzenem dünnem Suprasil-Quarzfenster benützt. Der stabilisierte Entladungsstrom beträgt 0,6 Å.

## 2. Registrierung

Als Detektor dient ein 17stufiger Photomultiplier mit CuBe-Dynoden und Saphirfenster\*). Der Multiplier hat keine Photokathode. Es wird der Photoeffekt an der ersten Dynode zum Strahlungsnachweis ausgenützt. Da der Photoeffekt des Dynodenmaterials erst unter 2400 Å einsetzt, stellt dieser Multiplier einen für das kurzwellige U.V. selektiven Empfänger dar. Diesem Empfänger sowie dem Einbau von Lichtbaffles ist es zu verdanken, dass der Streulichtanteil über den ganzen Bereich relativ klein

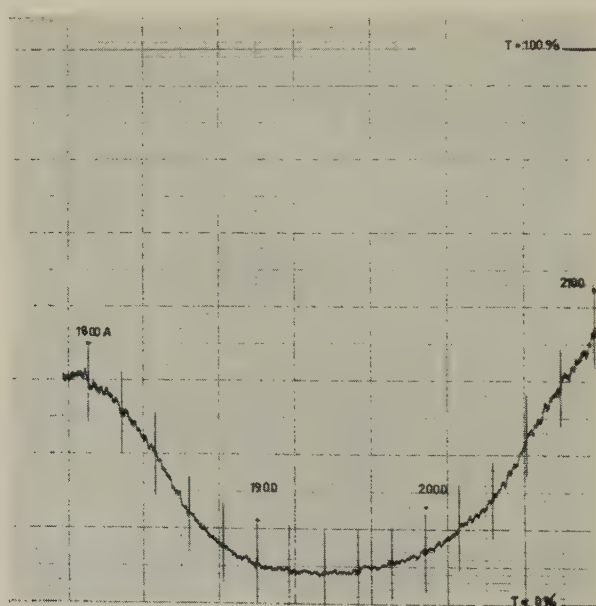
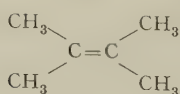


Fig. 3



gelöst in Cyclohexan

Probe des National Bureau of Standards  
Verunreinigung:  $0,10 \pm 0,05$  Molprozent  
 $\lambda_{\text{max}} = 1937 \text{ Å}$        $\text{Log } \varepsilon = 4,052$

\*) Geliefert von der A.F.I.F., Zürich.

ist (5 Prozent bei 1750 Å). Die vom Multiplier gelieferten Stromimpulse werden über eine Kathodenfolge-, Verstärker- und Impulsformerstufe einem Impulsraten-Meter zugeführt und mit einem Kompensationsschreiber registriert. Je nach der Abtastgeschwindigkeit des Spektrums sind verschiedene Zeitkonstanten für die Registrierung wählbar. Für genaue Extinktionsmessungen können die Impulse auch mit einem Untersetzter gezählt werden. Die elektronischen Schaltungen mit Ausnahme des Multiplierspeisegerätes und der Kathodenfolgestufe enthalten ausschliesslich Transistoren als Schaltelemente.

Figur 3 zeigt das Transmissionsspektrum ( $T$ ) von Tetramethyläthylen (Probe des National Bureau of Standards) gelöst in Cyclohexan zwischen 2100 und 1800 Å.

Die elektronischen Geräte wurden von Herrn P. BROGLE hergestellt. Die feinmechanischen Arbeiten wurden von Herrn U. BISSEGGER ausgeführt.

Herrn Prof. E. MIESCHER und Herrn Prof. E. BALDINGER danke ich für wertvolle Diskussionen.

#### *Literatur*

- <sup>1)</sup> W. G. FASTIE, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 647 (1952).

### **Eine Elektronenbeugungsapparatur zur Untersuchung dünner Schichten im Ultra-Hochvakuum**

von C. SCHÜLER

(IBM Forschungslaboratorium, Adliswil-Zürich)

Die Entwicklung der Ultra-Hochvakuumtechnik in den letzten Jahren macht es möglich, mit dünnen Schichten zu experimentieren, die frei von störenden Verunreinigungen aus der Restgasatmosphäre sind, indem man den Druck während des Aufdampfens unter  $10^{-9}$  Torr hält.

Arbeiten über den Aufbau und die Kristallstruktur solcher Schichten liegen bis jetzt nur für vereinzelte, sehr spezielle Fälle vor, obwohl diese Eigenschaften wegen ihres starken Einflusses auf das physikalische Verhalten dünner Schichten besonders wichtig sind.

Es wurde deshalb eine Elektronenbeugungsapparatur gebaut, die durch einfache Konstruktion und Vielseitigkeit zur Untersuchung einer ganzen Reihe dieser Probleme angewandt werden kann. Die Schichten werden während der Untersuchung langsam auf die jeweilige Unterlage aufgedampft und gleichzeitig ihre Struktur fortlaufend im Beugungsdiagramm verfolgt.

Das Vakuumgefäß besteht ganz aus Pyrex-Glas, die eingebauten Metallteile sind meist aus rostfreiem Stahl gefertigt. Es werden die bekannten Methoden der Ultra-Hochvakuumtechnik angewandt, und die ganze Apparatur bei 450°C mehrere Stunden ausgeheizt. Ein Druck von weniger als  $10^{-9}$  Torr kann erreicht und während der gesamten Untersuchung aufrecht erhalten werden.

Von den elektronenoptischen Elementen befinden sich nur die Kathode und zwei Blenden im Vakuum. Eine magnetische Linse und verschiedene Magnetspulen, die zur Justierung des Strahles dienen, sind von aussen angebracht und können während des Ausheizens leicht entfernt werden. Auf einem Leuchtschirm werden die Beugungsbilder beobachtet und zur Registrierung photographiert.

Im Mittelteil der Apparatur ist die Objektkammer mit Verdampfungsquelle und dem Substrathalter. Dieser ist den jeweiligen Untersuchungen angepasst. Für Reflexionsaufnahmen an auf Glasunterlage aufgedampften Schichten, dient der polierte Boden einer Glasküvette, die von aussen auf jede Temperatur zwischen 80° K und etwa 600° K gebracht werden kann. Ein Halter für Durchstrahlungsobjekte wird zur Bedampfung um 90° gekippt. Die Objekttemperatur lässt sich einstellen zwischen 80° K und 800° K. Mit anderen Objekthaltern erweitert sich der Bereich der Untersuchungen auf Schichten, die auf einkristalline Unterlagen, wie NaCl und MgO, oder auf Metalle aufgedampft werden.

Zunächst wurden auf Glas niedergeschlagene Schichten von Gadolinium in Reflexion untersucht. Wegen der ausserordentlich starken Affinität der seltenen Erdmetalle zu Sauerstoff ist es nur im Vakuum von  $10^{-9}$  Torr möglich, eine oxydfreie Oberfläche zu bekommen. Eine langsame Oxydation setzt bereits bei  $5 \times 10^{-8}$  Torr ein, wenn die Schicht auf 150°C erwärmt wird.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

### Thermische Ausdehnung bei tiefen Temperaturen

VON K. ANDRES und H. ROHRER

(Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik, ETH, Zürich)

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Metallen setzt sich – wie die spezifische Wärme – aus einem Gitter- und einem der Temperatur proportionalen Elektronenanteil zusammen. Für kubische Kristalle gilt:

$$\alpha = a T + b T^3, \quad \text{wobei} \quad a = 1/3 \gamma^* \kappa d \ln \gamma / d \ln v.$$



Dabei bedeuten  $\alpha$  den linearen Ausdehnungskoeffizienten,  $\gamma T$  und  $\gamma^* T$  die spezifischen Elektronenwärmen pro Mol resp. pro  $\text{cm}^3$ ,  $\kappa$  die Kompressibilität und  $v$  das Volumen.

Um die thermische Ausdehnung experimentell in einen Gitter- und Elektronenanteil separieren zu können, muss  $\alpha$  bei Temperaturen unter  $10^\circ\text{K}$  bestimmt werden ( $a \sim 10^{-9}$ ,  $b \sim 10^{-9} \div 10^{-11}$ ). WHITE<sup>1)</sup> gelang es kürzlich, den Ausdehnungskoeffizienten von Cu und Cu-Legierungen in diesem Temperaturbereich mit der Kapazitätsmethode zu messen. Mit einer optischen Methode, die wir in einer späteren Veröffentlichung beschreiben werden, sind wir ebenfalls in der Lage, die thermische Ausdehnung bis  $1,5^\circ\text{K}$  zu beobachten.

Die ersten Versuche wurden an Aluminium und Blei durchgeführt. Gemessen wurden die Längenänderungen der Proben beim Aufheizen von einer festen Temperatur (ungefähr  $1,7^\circ\text{K}$ ) auf verschiedene Temperaturen bis  $10^\circ\text{K}$ . Durch Differentiation erhält man daraus den totalen Ausdehnungskoeffizienten.

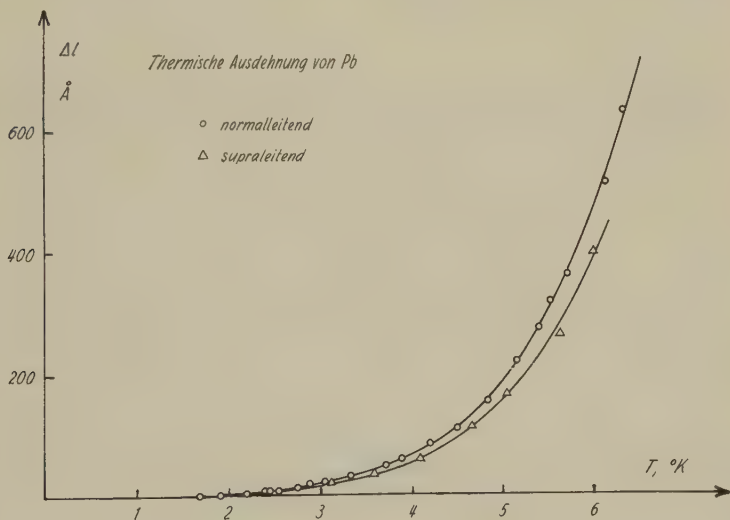


Fig. 1

**Blei:** Die thermische Ausdehnung von Blei wurde im normal- und im supraleitenden Zustand gemessen (Fig. 1). Wegen der niedrigen Debye-Temperatur bildet die Gitterausdehnung im untersuchten Temperaturbereich den Hauptanteil der thermischen Ausdehnung. Die Bestimmung von  $a$  (Fig. 2) ist deshalb mit einem grossen relativen Fehler verbunden, doch sind sowohl der erhaltene Wert von  $a$  als auch der Unterschied der thermischen Ausdehnung im normalen und supraleitenden Zustände mit

früheren Messungen der Längenänderung beim Übergang normal-supraleitend<sup>2)</sup> gut verträglich. Die aus  $b$  berechnete Grüneisenkonstante zeigt in Übereinstimmung mit einer Arbeit von DHEER und SURANGE<sup>3)</sup> einen deutlichen Abfall bei  $T = 0,05 \Theta$ .

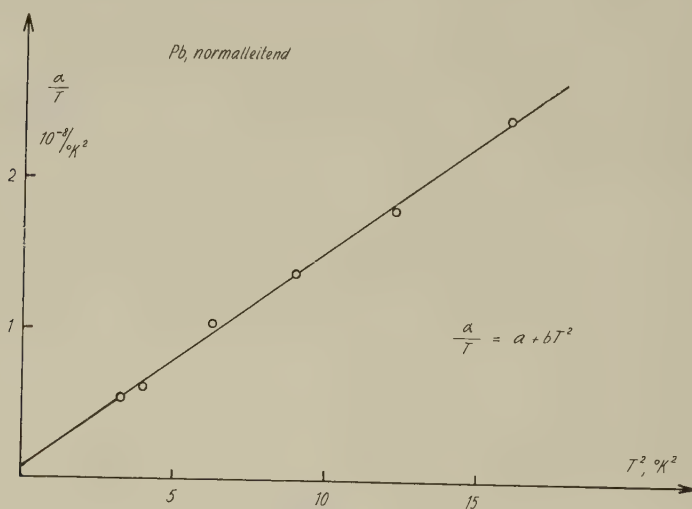


Fig. 2

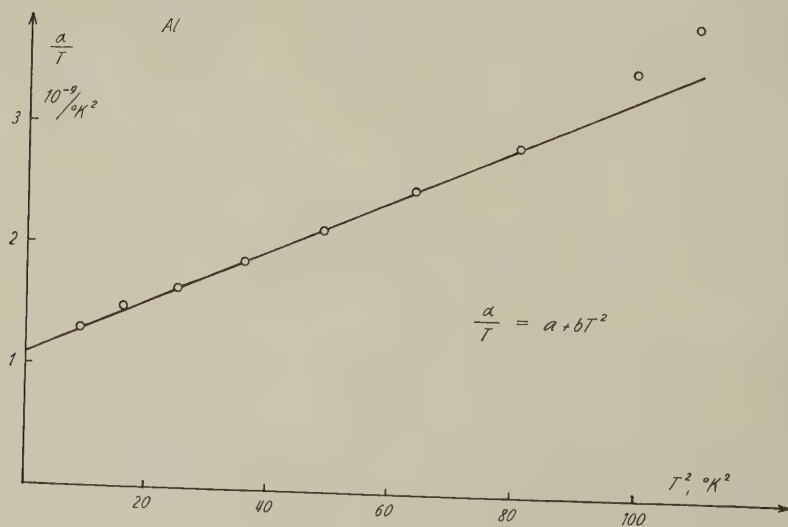


Fig. 3

*Aluminium*: Der Gitter- und Elektronenanteil des thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind bei 4°K von der gleichen Grössenordnung ( $\Theta = 381^\circ\text{K}$ ) und lassen sich deshalb leicht separieren (Fig. 3). Wir erhalten einen Elektronenanteil, der beträchtlich kleiner ist, als dies Messungen der Druckabhängigkeit des kritischen Feldes von GROSS und OLSEN<sup>4)</sup> erwarten lassen. Im untersuchten Temperaturbereich ist die Grüneisenkonstante innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

Die Arbeit wurde finanziell unterstützt durch einen Beitrag aus den Arbeitsbeschaffungs- und Forschungskrediten des Bundes.

#### *Literatur*

- <sup>1)</sup> G. K. WHITE, *Cryogenics*, Vol. 7, 151 (1961).
- <sup>2)</sup> J. L. OLSEN und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* 33, 872 (1960).
- <sup>3)</sup> P. N. DHEER und S. L. SURANGE, *Phil. Mag.* 3, 665 (1958).
- <sup>4)</sup> D. GROSS und J. L. OLSEN, *Cryogenics*, Vol. 7, 91 (1960).

### **Covalence et hamiltonien de spin en résonance paramagnétique électronique**

par R. LACROIX et G. EMCH

(Institut Physique Théorique, Genève)

Un article complet paraîtra prochainement

Voir également: R. LACROIX, *C. R. Acad. Sc.* 252, 1768 (1961)

### **Résonance paramagnétique de l'ion $\text{Ni}^{++}$ dans un cristal de $\text{MgO}$ soumis à une pression uniaxiale**

par A. M. GERMANIER et R. LACROIX

(Institut de Physique Théorique, Genève)

Plusieurs travaux théoriques récents<sup>1-3)</sup> traitent de l'action d'un champ cristallin sur la séparation du niveau fondamental d'un ion dans un état S. La déformation uniaxiale d'un cristal cubique contenant un tel ion, permet d'étudier expérimentalement l'effet d'un faible champ axial et de trancher entre une action linéaire ou quadratique de ce champ.

Afin de savoir si un modèle de charges ponctuelles peut être utilisé, et dans quelle mesure, nous avons étudié le comportement de l'ion  $\text{Ni}^{++}$  (configuration  $3d^8$ , état fondamental  ${}^3F$ ) dans un cristal de  $\text{MgO}$  soumis à une compression uniaxiale.

Nous avons effectué ces mesures à la fréquence de 9200 MC/sec au moyen d'un spectrographe décrit par RYTER<sup>4</sup>). La compression est exercée selon un axe  $[100]$  perpendiculaire au champ magnétique statique. Le cristal utilisé présente une raie d'absorption du  $\text{Ni}^{++}$  relativement étroite (50 gauss).

Le champ axial provoque un dédoublement de la raie de résonance (Fig. 1).

La constante  $D$  qui caractérise le champ axial est reliée au  $\Delta B$  mesuré par l'équation:

$$D = 2 h \nu \frac{\Delta B}{B}.$$

Nous observons  $\Delta B = 0,23 \text{ } \phi$  (gauss), où  $\phi$  est la pression exercée sur le cristal, exprimée en ( $\text{kg}^*/\text{cm}^2$ ). Ceci donne:

$$D_{\text{observé}} = (4,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-5} \text{ } \phi \text{ (cm}^{-1}\text{)}.$$

Un modèle ionique de charges ponctuelles conduit à:

$$D = \frac{7 \lambda^2}{20 D q} \frac{A_4^0 \text{ axial}}{A_4^0 \text{ cubique}}$$

avec

$$D q = \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{12 \pi \epsilon_0 a^5} \text{ (M. K. S.)}$$

et où  $A_4^0$  est le coefficient de la fonction de Laplace  $Y_4^0$  dans le développement du champ cristallin.

Si l'on introduit les données expérimentales suivantes:

$$\lambda = -245 \text{ (cm}^{-1}\text{)}^5 \quad (\lambda \text{ effectif})$$

$$D q = 860 \text{ (cm}^{-1}\text{)}^5$$

et si l'on prend pour les constantes élastiques les valeurs données par DURAND<sup>6</sup>), on obtient:

$$D_{\text{théorique}} = (3,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ } \phi \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

en tenant compte des 26 ions du plus proche voisinage.

Nous constatons donc qu'un modèle de charges ponctuelles est adéquat, à condition d'introduire un  $\langle r^4 \rangle$  effectif donné par la valeur expérimentale de  $Dq$ .

On peut comparer le  $\langle r^4 \rangle$  effectif avec le valeur de  $\langle r^4 \rangle$  calculée à partir des fonctions d'onde obtenues par WATSON<sup>7)</sup> au moyen de la méthode de Hartree-Fock. On trouve que le rapport  $\langle r^4 \rangle$  effectif/ $\langle r^4 \rangle$  théorique vaut approximativement 4, ce qui met en évidence que le modèle ionique n'est que très approximatif et que la covalence joue un rôle important dans le  $Dq$ .

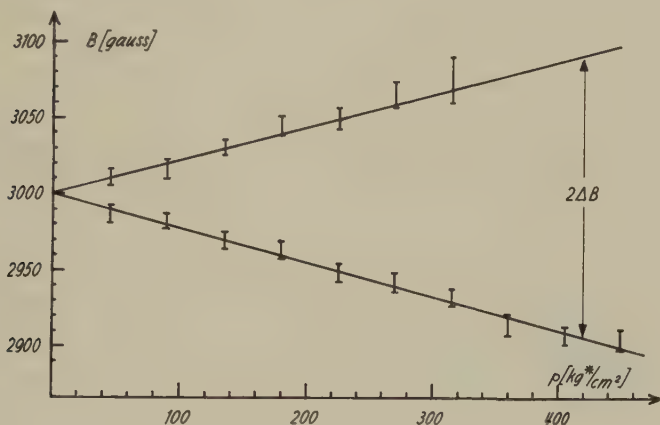


Fig. 1

Dédoublage de la raie en fonction de la pression exercée sur le cristal

Un travail récent<sup>8)</sup> montre qu'un modèle de charges ponctuelles permet aussi de rendre compte de l'effet d'une compression uniaxiale sur la fluorescence d'un cristal de MgO contenant du  $\text{Cr}^{3+}$ .

Nous tenons à remercier ici le Professeur J. E. WERTZ de l'Université de Minnesota, qui nous a aimablement fourni le cristal utilisé.

### Bibliographie

- 1) H. WATANABE, *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)* **18**, 405 (1957).
- 2) R. LACROIX, *Helv. Phys. Acta* **30**, 479 (1957).
- 3) M. J. D. POWELL, J. R. GABRIEL, D. F. JOHNSTON, *Phys. Rev. Letters* **5**, 145 (1960).
- 4) C. RYTER, *Helv. Phys. Acta* **30**, 353 (1957).
- 5) W. LOW, *Phys. Rev.* **109**, 246 (1958).
- 6) M. A. DURAND, *Phys. Rev.* **50**, 449 (1936).
- 7) R. E. WATSON et A. J. FREEMAN, *Phys. Rev.* **120**, 1125 (1960).
- 8) A. L. SCHAWLOW, A. H. PIKSIK et S. SUGANO, *Phys. Rev.* **122**, 1469 (1961).

## Résonance paramagnétique du gadolinium trivalent dans le titanate de strontium

par JÉRÔME SIERRO

(Institut de Physique Théorique, Université de Genève)

Plusieurs ions du groupe du fer dilués dans des monocristaux de titanate de strontium ont déjà été étudiés par la résonance paramagnétique<sup>1-5</sup>). Ces ions,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  se substituent aux ions  $\text{Ti}^{4+}$ . Dans le but d'approfondir le mécanisme du changement de phase que subit le titanate de strontium à  $100^\circ \text{K}$ <sup>1</sup>)<sup>6</sup>), nous avons essayé de substituer des ions paramagnétiques des terres rares à la place du  $\text{Sr}^{2+}$ . Nous présentons ici des résultats préliminaires qui montrent que le  $\text{Gd}^{3+}$  se substitue au  $\text{Sr}^{2+}$  dans  $\text{SrTiO}_3$ .

Notre étude a porté sur deux monocristaux obtenus par le procédé Verneuil. Le premier (cristal I) contenait en poids 0,1 % de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et était bleu foncé. Le second (cristal II) contenait en poids 0,04 % de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et 0,02 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et était parfaitement incolore. Au moyen des rayons X nous avons orienté différents échantillons de ces deux cristaux avec une précision de l'ordre de 10 minutes d'angle. Les mesures de résonance à température ordinaire ont été effectuées à la fréquence de 9200 MHz au moyen du spectromètre décrit par RYTER<sup>7</sup>).

Le cristal I n'a donné aucun spectre de résonance. Ce fait peut s'expliquer de la manière suivante: le  $\text{Gd}^{3+}$  se substitue au  $\text{Sr}^{2+}$  et la compensation de la charge excédentaire se fait localement par un  $\text{Ti}^{3+}$  voisin. En effet, la couleur bleu foncé du cristal indique la présence d'ions titane trivalents<sup>8</sup>). Comme le  $\text{Ti}^{3+}$  est paramagnétique et possède un temps de relaxation très court, par son interaction avec le  $\text{Gd}^{3+}$  voisin, il rend impossible toute observation d'un spectre à température ordinaire.

Dans le cristal II, les ions non paramagnétiques  $\text{Al}^{3+}$  substitués à la place d'ions  $\text{Ti}^{4+}$  compensent la charge excédentaire des ions  $\text{Gd}^{3+}$  et l'absence de la coloration bleu foncé indique que le cristal ne contient pas d'ions  $\text{Ti}^{3+}$ . Nous observons en effet un spectre de résonance composé de nombreuses raies. Un groupe de sept raies très intenses présente une variation angulaire restreinte qui reflète une symétrie cubique. Ce spectre peut être décrit à l'aide d'un hamiltonien de spin de la forme<sup>9</sup>):

$$\mathcal{H} = g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + B_4 (O_4^0 + 5 O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21 O_6^4).$$

Les constantes  $g$ ,  $b_4 = 60 B_4$  et  $b_6 = 1260 B_6$  déterminées expérimentalement sont données dans la table pour le  $\text{Gd}^{3+}$  dilué dans différents cristaux cubiques.



On peut calculer à l'aide d'un modèle de charges ponctuelles le champ cristallin à la place occupée par les ions  $\text{Gd}^{3+}$  dans les cristaux cités dans la table. On voit alors que la relation entre  $b_4$  et le champ cristallin est approximativement linéaire, ce qui est en accord avec la théorie<sup>12)</sup>, et qu'ainsi seul un  $\text{Gd}^{3+}$  substitué à la place du  $\text{Sr}^{2+}$  explique la petite valeur de  $b_4$  observée dans  $\text{SrTiO}_3$ . De la symétrie cubique du spectre on déduit que la compensation de charge par un  $\text{Al}^{3+}$  ne se fait pas nécessairement localement.

Constantes du spectre du  $\text{Gd}^{3+}$  dans différents cristaux cubiques

Cristal	$g$	$b_4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	Références
$\text{ThO}_2$	$1,9913 \pm 0,0005$	$60,0 \pm 0,2$	$0,45 \pm 0,02$	LOW et SHALTIEL <sup>10)</sup>
$\text{CaF}_2$	$1,9918 \pm 0,0010$	$46,6 \pm 0,3$	$0,07 \pm 0,03$	RYTER <sup>7)</sup>
$\text{SrCl}_2$	$1,9906 \pm 0,001$	$9,9 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,03$	LOW et ROSENBERGER <sup>11)</sup>
$\text{SrTiO}_3$	$1,992 \pm 0,001$	$5,4 \pm 0,6$	$< 0,1$	présent travail

Parmi les raies de faible intensité du spectre du cristal II, nous avons pu séparer quatre groupes de sept raies dont la variation angulaire présente une symétrie trigonale. Sous l'action d'un champ cristallin trigonal, le niveau fondamental de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  se décompose en quatre doublets correspondant en première approximation aux nombres quantiques  $|M| = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$  avec l'axe de symétrie du champ comme direction de quantification. Utilisant un hamiltonien de la forme  $g\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + V$  où  $V$  représente le champ cristallin, nous avons obtenu, à partir de nos mesures, les valeurs suivantes pour le facteur  $g$  et les écarts d'énergie entre les doublets:

$$g = 1,992 \pm 0,001,$$

$$E_{3/2} - E_{1/2} = 0,072 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1},$$

$$E_{5/2} - E_{3/2} = 0,168 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1},$$

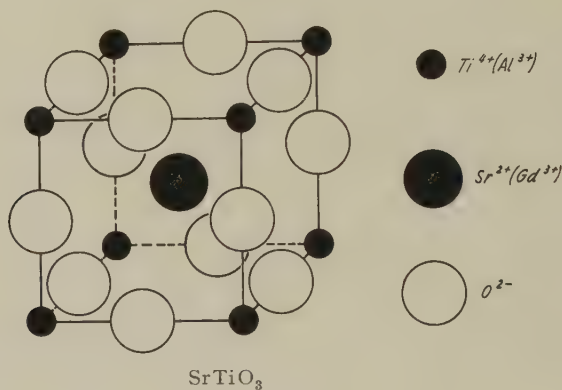
$$E_{7/2} - E_{5/2} = 0,329 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta E = E_{7/2} - E_{1/2} = 0,569 \pm 0,003 \text{ cm}^{-1}.$$

Nous attribuons les raies trigonales à des ions  $\text{Gd}^{3+}$  substitués au  $\text{Sr}^{2+}$  avec compensation de la charge excédentaire par un  $\text{Al}^{3+}$  substitué à un des  $\text{Ti}^{4+}$  voisins. Comme il y a huit positions possibles (Figure) pour un  $\text{Al}^{3+}$  au voisinage d'un  $\text{Gd}^{3+}$  et que ces sites sont équivalents deux à deux, il en résulte les quatre spectres trigonaux observés. Des traitements ther-

miques prolongés n'ont pas modifié la proportion de sites trigonaux par rapport aux sites cubiques. On voit ainsi que les ions diffusent mal dans  $\text{SrTiO}_3$ .

Dans cette étude préliminaire nous avons montré que le  $\text{Gd}^{3+}$  se substitue au  $\text{Sr}^{2+}$  dans le  $\text{SrTiO}_3$  et que, malgré la présence d'ions  $\text{Al}^{3+}$ , la symétrie cubique est préservée pour la majorité des ions  $\text{Gd}^{3+}$ . Nous avons présenté également une analyse théorique grossière des spectres cubique et trigonal. Nos recherches se poursuivent en vue d'une étude plus détaillée des spectres expliqués et d'une identification des raies supplémentaires.



Nous tenons à remercier Monsieur M. D. BEALS de la National Lead Company, South Amboy, N. J. qui a mis gracieusement à notre disposition tous les cristaux nécessaires à cette étude.

Nos recherches sont subventionnées par le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.

#### Bibliographie

- 1) K. A. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 173 (1958).
- 2) K. A. MÜLLER, 7<sup>e</sup> Colloque Ampère, *Arch. Sci. (Genève)* **11**, 150 (1958).
- 3) W. I. DOBROV, R. F. VIETH et M. E. BROWNE, *Phys. Rev.* **115**, 79 (1959).
- 4) S. AISENBERG, H. STATZ et G. F. KOSTER, *Phys. Rev.* **116**, 811 (1959).
- 5) K. A. MÜLLER, *Phys. Rev. Letters* **2**, 341 (1959).
- 6) H. GRÄNICHNER, *Helv. Phys. Acta* **29**, 210 (1956) et 7<sup>e</sup> Colloque Ampère, *Arch. Sci. (Genève)* **11**, 28 (1958).
- 7) CH. RYTER, *Helv. Phys. Acta* **30**, 353 (1957).
- 8) M. D. BEALS, communication privée.
- 9) J. M. BAKER, B. BLEANEY et W. HAYES, *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 141 (1958).
- 10) W. LOW et D. SHALTIEL, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 315 (1958).
- 11) W. LOW et U. ROSENBERGER, *Phys. Rev.* **116**, 621 (1959).
- 12) R. LACROIX, *Proc. Phys. Soc. (London)* **77**, 550 (1961).

## Etude de la résonance paramagnétique du Picryl-Amino-Carbazyl en fonction de la température\*)

par P. CORNAZ et J. P. BOREL

(Laboratoire de Physique de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne)

Le Picryl-N-Amino-Carbazyl (P.A.C.) est un radical libre stable très semblable au Diphenyl-picryl-Hydrazyl.

Nous avons mesuré la largeur de raie de la résonance paramagnétique électronique de cette substance à 42,2 Gauss ( $f = 118,5$  MHz) aux températures de 20°C et - 196°C (azote liquide). Le spectromètre utilisé a été décrit ailleurs<sup>1)</sup>. Nous avons travaillé avec une modulation de 500 Hz et une détection synchrone thermique<sup>2)</sup>. La sortie de cette dernière est branchée sur l'axe des  $Y$  d'un enregistreur  $XY$ . Sur son axe  $X$  nous avons mis une tension proportionnelle à l'écart du champ magnétique  $H$  de sa valeur de résonance. Cette tension était obtenue comme différence entre une tension fixe prélevée sur un potentiomètre de mesure et la tension développée dans une résistance parcourue par le courant des bobines de Helmholtz. Ainsi l'axe des  $X$  de l'enregistreur a été étalonné avec précision.

L'échantillon (environ 15 mm  $\times$  3 mm  $\phi$ ) était placé dans un petit récipient en teflon scellé avec de la paraffine et celui-ci a été logé dans un petit Dewar spécial. Un thermocouple était logé dans l'échantillon pour surveiller sa température. Pour les mesures à - 196°C l'espace autour de l'échantillon dans le Dewar était rempli d'azote liquide.

La largeur de raie mesurée entre les extremums de la dérivée d'absorption est indépendante de la température entre 20°C et - 196°C et vaut pour la substance polycristalline à 42,2 Gauss:

$$\Delta H_{\text{pente max}} = 0,93 \text{ Gauss} \pm 5\%.$$

La courbe est approximativement Lorentzienne. KIKUCHI et COHEN<sup>3)</sup> ont étudié le P. A. C. en monocristal à champ élevé et trouvent une anisotropie cristalline de  $g$  qui donne à 42 Gauss une largeur anisotrope de la substance polycristalline de 0,03 Gauss. La forme de la courbe et sa largeur ne sont donc pas conditionnées par cette anisotropie de  $g$ . Une étude de la largeur de raie en fonction du champ magnétique et de l'intensité du signal en fonction de la température est en cours et fera l'objet d'une publication ultérieure.

### *Références*

- 1) J. P. BOREL et C. MANUS, *Helv. Phys. Acta* 30, 254 (1957).
- 2) J. P. BOREL et P. CORNAZ, *ZAMP* 11, 89 (1960).
- 3) C. KIKUCHI et V. W. COHEN, *Phys. Rev.* 93, 394 (1954).

\*) Dans le cadre du subside No 1723 du Fonds National.

**PdTe<sub>2</sub>, ein Supraleiter mit CdJ<sub>2</sub>-Struktur**

von J. GUGGENHEIM, F. HULLIGER und J. MÜLLER  
(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich)

In der CdJ<sub>2</sub>-Struktur kristallisieren Verbindungen mit sehr verschiedenem Bindungscharakter. Es existieren stark heteropolare Kristalle (Mg(OH)<sub>2</sub>, Cd(OH)<sub>2</sub>, ...), Halbleiter mit vorwiegend kovalenter Bindung (SnS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, ...) und Metalle ( $\beta$ -RhTe<sub>2</sub>, NiTe<sub>2</sub>, ...). Die zunehmende Verbreiterung der Energiebänder führt vom Halbleiter PtS<sub>2</sub> ( $\sim 0,75$  eV) über PtSSe ( $\sim 0,25$  eV) und PtSe<sub>2</sub> ( $\sim 0,1$  eV) zum Halbmetall PtTe<sub>2</sub><sup>1)</sup>. Die elektronischen Strukturen von PtTe<sub>2</sub> und PdTe<sub>2</sub> dürften nicht allzu stark voneinander verschieden sein; das Achsenverhältnis  $c/a$  beträgt bei PdTe<sub>2</sub> 1,27 und bei PtTe<sub>2</sub> 1,30.

PdTe<sub>2</sub> wurde aus den Elementen mit einer Reinheit von 99,99% in evakuierten Quarzampullen zusammengeschmolzen. Die Reaktion ist stark exotherm und geht unter Aufglühen vor sich. Der Schmelzpunkt liegt bei  $\sim 730^\circ\text{C}$ . Durch längeres Zonenschmelzen wird Te an das Ende der Probe transportiert, wodurch der übrige Teil mit Pd angereichert wird. Der Segregationskoeffizient ist jedoch ziemlich klein, und wir konnten nach der Bridgman-Methode Einkristalle von ca. 11 mm Durchmesser und 30–40 mm Länge züchten, deren  $c$ -Achse in einem Winkel von ca.  $45^\circ$  zur Erstarrungsrichtung steht.

Die Verbindung zeichnet sich aus durch ihre leichte Spaltbarkeit in den (001)-Ebenen. Es lassen sich leicht Plättchen von ca. 1 cm<sup>2</sup> und einer Dicke von 0,05 mm mit beidseitig ebenen Spaltflächen abspalten.

In den Schichten beträgt der Widerstand bei Zimmertemperatur  $30 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ . Er nimmt bis  $84^\circ\text{K}$  ungefähr linear ab und beträgt dort  $9,2 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ . An einer sehr dünnen Probe wurde bei  $4,1^\circ\text{K}$  ein Restwiderstand von  $2 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$  gemessen, d. h.  $\sim 7\%$  des Widerstandes bei Zimmertemperatur. Die Hall-Konstante wurde bei Zimmertemperatur zu  $\sim -2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ Coul}^{-1}$  bestimmt. Unter der Voraussetzung reiner Elektronenleitung ergibt dies eine Elektronenkonzentration von  $3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  oder 0,5 Elektronen/Atom.

Durch Widerstandsmessung stellten wir den Übergang zur Supraleitung bei  $1,7^\circ\text{K}$  fest. Zur Kontrolle bestimmten wir den Sprungpunkt magnetisch an Polykristallen zu  $1,46^\circ\text{K}$  bei einem Feld von 4,5 Oe und an Einkristallen zu  $1,53^\circ\text{K}$ . Eine Pulveraufnahme bei  $92^\circ\text{K}$  bestätigte uns, dass PdTe<sub>2</sub> auch bei tiefen Temperaturen die CdJ<sub>2</sub>-Struktur beibehält. Eine Phasenumwandlung, etwa in die kubische Pyritstruktur oder in die orthorhombische Markasitstruktur, bei noch tieferen Temperaturen ist thermodynamisch unwahrscheinlich. Einkristallplättchen zeigten nach

Abkühlung auf 1,2° K keinerlei Veränderungen, was ebenfalls gegen eine Strukturumwandlung spricht.

Nach MATTHIAS<sup>2)</sup> wird das in der NiAs-Struktur kristallisierende PdTe bei 2,3° K supraleitend. Das NiAs-Gitter entsteht aus dem CdJ<sub>2</sub>-Gitter durch Auffüllen der noch unbesetzten Schichten der Oktaederlücken. Dieser Übergang ist in gewissen Fällen stetig, z. B. im System NiTe<sub>2</sub> – NiTe<sup>3)</sup>. Wir stellten Proben mit 5, 25, 50 und 75 % Auffüllung der zweiten Kationenschicht her; sie erwiesen sich nach der Beurteilung der Schiffe und Röntgenaufnahmen als einphasig. Dies bestätigte auch der Verlauf des Übergangs zur Supraleitung. Die Sprungpunkte sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1  
Sprungpunkte der Mischkristalle PdTe<sub>2</sub> – PdTe

Probe	$T_c$ [° K]	
	ungetempert	getempert
Pd <sub>1,0</sub> Te <sub>2</sub> . . . .	1,46	1,53 *
Pd <sub>1,05</sub> Te <sub>2</sub> . . . .	1,74	1,77
Pd <sub>1,25</sub> Te <sub>2</sub> . . . .	1,90	2,20
Pd <sub>1,50</sub> Te <sub>2</sub> . . . .	1,87	2,21
Pd <sub>1,75</sub> Te <sub>2</sub> . . . .	1,93	2,25
* Einkristall		

Wie wir feststellten, kristallisiert auch PdSeTe im CdJ<sub>2</sub>-Gitter. Dieses zeigt jedoch bis 1,2° K keine Anzeichen von Supraleitung. PdSe<sub>2</sub> besitzt orthorhombische Struktur.

Die im periodischen System direkt benachbarten Elemente Ni, Rh, Pt bilden ebenfalls Ditelluride mit CdJ<sub>2</sub>-Struktur.  $\beta$ -RhTe<sub>2</sub><sup>4)</sup> zeigte nach MATTHIAS<sup>5)</sup> bis 1° K keine Supraleitung, ebensowenig die von uns bis 1,2° K geprüften Verbindungen NiTe<sub>2</sub> und PtTe<sub>2</sub>. Wir untersuchten deshalb Mischkristalle von PdTe<sub>2</sub> mit diesen Substanzen. Die Schmelzpunkte von NiTe<sub>2</sub>, RhTe<sub>2</sub> und PtTe<sub>2</sub> liegen oberhalb 1000°C. Proben, die Platin enthielten, waren nach einigen Tagen Tempern bei 600°C wieder entmisch; es gelang jedoch, teils durch Abschrecken, die in Tabelle 2 zusammengestellten Proben herzustellen. In Klammer sind die Sprungpunkte beigegefügt.

Die Einphasigkeit dieser Mischkristalle wurde ebenfalls durch Metallschliffe und anhand des Verlaufes des Überganges zur Supraleitung kontrolliert.

PINES<sup>6)</sup> behauptet, dass die CdJ<sub>2</sub>-Struktur für die Supraleitung ungünstig sei. In der Tat findet MATTHIAS<sup>5)</sup> für  $\alpha$ -RhTe<sub>2</sub>, die Tieftemperatur-



Modifikation mit Pyrit-Struktur<sup>4)</sup>, einen Sprungpunkt von  $1,51^\circ\text{K}$ , während  $\beta\text{-RhTe}_2$  bis  $1^\circ\text{K}$  keine Anzeichen von Supraleitung zeigt. Allerdings ist die Elektronenkonfiguration in den beiden Strukturen verschieden, und zwar auch verschieden von derjenigen des  $\text{PdTe}_2$ .

Tabelle 2  
Mischkristalle mit  $\text{CdJ}_2$ -Struktur

$\text{Ni}_{0,05}\text{Pd}_{0,95}\text{Te}_2$ ( $1,40^\circ$ )	$\text{Rh}_{0,05}\text{Pd}_{0,95}\text{Te}_2^*$ ( $1,65^\circ$ )	$\text{Pd}_{0,95}\text{Pt}_{0,05}\text{Te}_2$ ( $1,71^\circ$ )
$\text{Ni}_{0,10}\text{Pd}_{0,90}\text{Te}_2^*$ ( $1,30^\circ$ )		$\text{Pd}_{0,90}\text{Pt}_{0,10}\text{Te}_2$ ( $1,65^\circ$ )

\*) Enthalten  $< 1\%$  2. Phase.

Im Auftreten der Supraleitung bei  $\text{PdTe}_2$  äussert sich auch in dieser Verbindungsgruppe die Bevorzugung der 4d-Elemente. Sollten  $\text{PtTe}_2$  und  $\text{NiTe}_2$  ebenfalls supraleitend werden, so haben sie einen bedeutend niedrigeren Sprungpunkt. Da die drei isomorphen Verbindungen keine lokalisierten Spinmomente aufweisen (nach vorläufigen Messungen beobachteten wir auch bei  $\text{NiTe}_2$  bis  $90^\circ\text{K}$  keine wesentliche Temperaturabhängigkeit der schwach paramagnetischen Suszeptibilität), ist die Supraleitung in  $\text{NiTe}_2$  und  $\text{PtTe}_2$  bei tieferen Temperaturen jedenfalls nicht ausgeschlossen.

#### *Literaturverzeichnis*

- 1) F. HULLIGER, *Helv. Phys. Acta* **33**, 959 (1960).
- 2) B. T. MATTHIAS, *Phys. Rev.* **90**, 487 (1953); *Phys. Rev.* **92**, 874 (1953).
- 3) S. TENGNER, *Naturwiss.* **26**, 429 (1938); *Z. anorg. allg. Chem.* **239**, 126 (1938).
- 4) S. GELLER, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2641 (1955).
- 5) B. T. MATTHIAS, E. CORENZWIT und C. E. MILLER, *Phys. Rev.* **93**, 1415 (1954); B. T. MATTHIAS, *Phys. Rev.* **97**, 74 (1955).
- 6) D. PINES, *Phys. Rev.* **109**, 280 (1958).

### **Supraleitung in hexagonalen Ti-V- und Ti-Nb-Legierungen**

von E. BUCHER und JEAN MÜLLER  
(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich)

Legierungen von Vanadium<sup>1)</sup> sowie Titan<sup>2)</sup> mit den ferro- und antiferromagnetischen Elementen zeigen starke Variationen der supraleitenden kritischen Temperatur mit der Konzentration. Beispielsweise genügt die Einlagerung von 5% Eisen, um die Supraleitung von Vanadium zu



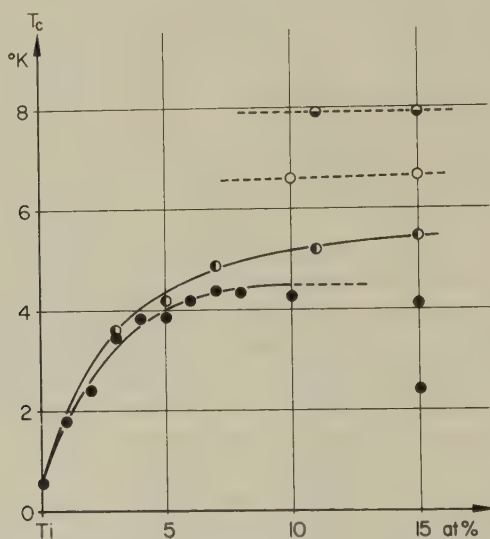
unterdrücken, währenddem anderseits 1 % Fe in Ti die kritische Temperatur  $T_c$  um etwa  $2^\circ\text{K}$  erhöht. In beiden Fällen wurde eine magnetische Wechselwirkung postuliert, welche vorwiegend für diese Änderung von  $T_c$  verantwortlich sein sollte. Im Falle der Titan-Legierungen schien für diese Annahme der Umstand wesentlich, dass die Mn, Fe, Co nach der Elektronenzahl entsprechenden Elemente Re, Ru, Rh eine bedeutend geringere Erhöhung von  $T_c$  bewirken<sup>2)</sup>.

Es liegen jedoch Gründe vor, wonach sich die magnetischen Elemente sowohl in Titan als auch in Vanadium in geringer Konzentration lösen, ohne lokalisierte Elektronen beizubehalten. Die magnetische Suszeptibilität von Vanadium mit geringen ferromagnetischen Zusätzen zeigt keinen Curie-Weiss-Anteil<sup>3)</sup>. CHENG, WEI und BECK<sup>4)</sup> bestimmten die Elektronenwärme in kubisch-raumzentrierten V-Fe-Mischkristallen und fanden ein Minimum bei 20 % Fe, sowie ausgeprägte Tieftemperatur-Anomalien bei etwas höherem Eisengehalt. Im Konzentrationsbereich dieser Anomalien waren auch von uns Maxima der Suszeptibilität in Funktion der Temperatur festgestellt worden. Zur Deutung dieser Befunde erscheint nun der Schluss gerechtfertigt, dass die magnetischen Elemente der 1. Periode in kleiner Konzentration in der Umgebung von V (und auch Ti) keine nicht kompensierten Spins aufweisen. MATTHIAS *et al.*<sup>5)</sup> konnten dieses Verhalten im Falle von Nb-Mo-Legierungen mit geringen Fe-Zusätzen durch die Beobachtung der magnetischen Suszeptibilität direkt demonstrieren.

Nachdem reines, metallisches Vanadium erwiesenermassen kein magnetisches Moment besitzt, untersuchten wir die Konzentrationsabhängigkeit der supraleitenden kritischen Temperatur von Titan-reichen Mischkristallen mit Vanadium, um abzuklären, wie weit der magnetische Charakter der Elemente Cr bis Co für den steilen Anstieg der kritischen Temperatur der Titanlegierungen wesentlich ist. Vergleichsweise wurde der entsprechende Teil des Systems Ti-Nb mit einbezogen. Die Proben wurden aus den reinen Ausgangsmetallen (Van Arkel-Titan) im Argon-Bogen erschmolzen und für die Messungen in der hexagonalen Phase vom Schmelzpunkt abgeschreckt. Die Gitterkonstanten der Legierungen mit bis zu 10 Atom % Vanadium oder Niobium erwiesen sich mit  $a = 2,94 \text{ \AA}$  und  $c/a = 1,59$  als praktisch konzentrationsunabhängig.

In der Figur sind die kritischen Temperaturen (Mitte der magnetischen Umwandlung) als Funktion der Konzentration aufgetragen. Vanadium bewirkt im wesentlichen dieselbe starke Erhöhung von  $T_c$  wie Cr, Mn, Fe und Co. Somit ist offensichtlich, dass der Ferromagnetismus der letzteren belanglos ist für das beschriebene Verhalten. Bezieht man die Änderung von  $T_c$  auf die Zahl der zusätzlichen Elektronen, so ist der Effekt für Vanadium am grössten. Interessant ist, dass der Zusatz von Niobium die

Supraleitung in gleicher Weise beeinflusst wie derjenige von Vanadium, dies im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Ti-Fe und Ti-Ru. Molybdän hingegen verursacht nur eine geringe Veränderung von  $T_c$ : bei 4 und 10 A% Mo (beide Legierungen waren abgeschreckt hexagonal) wurden Umwandlungen bei 2,28 bzw. 3,25°K gemessen, d. h. die Konzentrationsabhängigkeit für Mo ist ungleich derjenigen für Cr und entspricht dem Verhalten von Ti-Ru.



Kritische Temperaturen von Ti-V- und Ti-Nb-Legierungen

- Ti-V,      • Ti-Nb (abgeschreckt)
- Ti-V,      ○ Ti-Nb (getempert)

Mehrtägiges Tempern der Proben bei 680°C hatte in allen untersuchten Fällen teilweise Entmischung zur Folge. Der hexagonale Anteil von Proben mit wenig V oder Nb war nach der Wärmebehandlung oberhalb 1,25°K nicht supraleitend, was darauf hinweist, dass der Titan-reiche Grenzmischkristall bei sehr geringer Konzentration (unterhalb 1%) liegt. Nach dem Tempern wurde gegenüber den abgeschreckten Proben eine leichte Kontraktion in der  $c$ -Richtung festgestellt (Ti-V:  $a = 2,94 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,57$ ; Ti-Nb:  $a = 2,93 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,56$ ). Die kritischen Temperaturen bei 6,6°K für Ti-V und 7,9°K für Ti-Nb entsprechen nach den Debye-Scherrer-Aufnahmen der kubischen Grenzphase.

Es ist naheliegend, den Verlauf der Umwandlungstemperaturen in den verdünnten Titanlegierungen mit Veränderungen der elektronischen Zustandsdichte in Beziehung zu setzen. Nach den vorliegenden Resultaten

wäre ein starker Anstieg der Zustandsdichte für geringe Zusätze von Übergangsmetallen der ersten Periode und Niobium zu erwarten. Dieser Zusammenhang soll durch die Messung der spezifischen Elektronenwärme abgeklärt werden.

#### Literatur

- <sup>1)</sup> J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **32**, 141 (1959).
- <sup>2)</sup> B. T. MATTHIAS, V. B. COMPTON, H. SUHL und E. CORENZWIT, *Phys. Rev.* **115**, 1597 (1959).
- <sup>3)</sup> W. E. GARDNER, persönliche Mitteilung.
- <sup>4)</sup> C. H. CHENG, C. T. WEI und P. A. BECK, *Phys. Rev.* **120**, 426 (1960).
- <sup>5)</sup> B. T. MATTHIAS, M. PETER, H. J. WILLIAMS, A. M. CLOGSTON, E. CORENZWIT und R. C. SHERWOOD, *Phys. Rev. Letters* **5**, 542 (1960).

### Supraleitung in $\sigma$ -Phasen

VON E. BUCHER, F. HEINIGER und J. MÜLLER  
(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich)

Die  $\sigma$ -Phase ist eine der dominierenden Phasen unter den binären Legierungen der Übergangsmetalle. Ihr Vorkommen wird häufig bei Konzentrationsverhältnissen von etwa 40 bis 60 A% der Komponenten, zum Teil in beschränkten Temperaturbereichen, beobachtet<sup>1)</sup>. Charakteristisch ist ihre komplizierte tetragonale Struktur mit einer grossen Elementarzelle, ähnlich der kubischen  $\alpha$ -Mn-Phase. Die Ausdehnung des Homogenitätsgebietes der  $\sigma$ -Phasen variiert zwischen sehr kleinen Konzentrationsbereichen und etwa 30 A%. Über physikalische Eigenschaften ist wenig bekannt. HOARE und MATTHEWS<sup>2)</sup> beobachteten eine extrem hohe Elektronenwärme in  $\text{Cr}_{0,44}\text{Fe}_{0,56}$  ( $\sigma$ ). Unserer Arbeit liegt die Vermutung zugrunde, dass die Eigenschaft hoher Zustandsdichten an der Fermigrenze für eine Vielzahl von  $\sigma$ - (und  $\alpha$ -Mn-)Phasen typisch sein könnte. Wir untersuchten insgesamt 20  $\sigma$ - und 5  $\alpha$ -Mn-Legierungen der Zusammensetzung  $A_x B_{1-x}$  mit  $A = \text{Ti, Nb, Ta, Mo oder W}$  und  $B = \text{Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd oder Pt}$ .

Die Proben wurden unter sorgfältigsten Bedingungen im Hochvakuum durch Elektronenbombardement hergestellt und ihre Struktur und Gitterkonstanten mit Hilfe von Pulveraufnahmen bestimmt. Nach magnetischen Messungen sind mit Ausnahme von  $\text{Ta}_{0,7}\text{Os}_{0,3}$ ,  $\text{Ta}_{0,65}\text{Ir}_{0,35}$  und  $\text{Ta}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}$  alle untersuchten Proben oberhalb 1°K supraleitend. Der Verlauf der kritischen Temperaturen zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von der mittleren Elektronenzahl, wie dies bei den  $\beta$ -Wolfram-Strukturen beobachtet wurde<sup>3)</sup>. Ein ausführlicher Bericht mit den Daten der kritischen

Temperaturen, der Gitterparameter, sowie der paramagnetischen Suszeptibilitäten erscheint in den *Helv. Phys. Acta*.

### *Literatur*

- 1) P. GREENFIELD and P. A. BECK, *J. Metals* **8**, 265 (1956); A. G. KNAPTON, *J. Inst. Met.* **87**, 28 (1958).
- 2) F. E. HOARE und J. C. MATTHEWS, *Proc. Phys. Soc.* **71**, 220 (1958).
- 3) B. T. MATTHIAS, *Progress in Low Temperature Physics*. Vol. *II*, 138, Amsterdam 1957.

## Air-equivalent Materials for $\gamma$ -Ray Dosimetry from 10 keV to 50 MeV

by G. JOYET, E. HUGENTOBLE, and A. MYSYROWICZ  
(Betatron and Isotopes Laboratory, Zurich)

If  $\mu_a$  is the *true absorption coefficient*, an air equivalent material or compound is defined by the ratio

$$\frac{(\mu_a)_{\text{compound}}}{(\mu_a)_{\text{air}}} = \lambda \cong 1$$

where  $\lambda$  is a constant, in the neighbourhood of 1, for  $\gamma$ -ray energies where the equivalence is valid. As the absorption occurs through the secondary electrons, the equivalence may also be defined by the ratio

$$\frac{(\bar{E}_e)_{\text{compound}}}{(\bar{E}_e)_{\text{air}}} = \lambda \cong 1$$

where  $(\bar{E}_e)_{\text{compound}}$  is the energy average of the secondary electron spectrum in the medium and  $(\bar{E}_e)_{\text{air}}$  that for air, corresponding to a given incident  $\gamma$ -ray energy  $E_0$ .

If  ${}_a\tau$  is the total photoelectric cross section per atom,  ${}_a\sigma$  the cross section per atom for Compton scattering (free electrons),  ${}_a\psi_N$  the cross section per atom for pair production in the field of the nucleus and  ${}_a\psi_e$  that in the field of the atomic electrons, the true absorption coefficient is given as

$$\mu_a = \left[ {}_a\tau + {}_a\sigma \frac{\bar{E}_e}{E_0} + ({}_a\psi_N + {}_a\psi_e) \frac{E_0 - 2m_0c^2}{E_0} \right] \frac{N}{A} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \quad (1)$$

where  $A$  is the atomic weight and  $N$  Avogadro's number.

In this expression it is assumed that for the photoeffect the total energy of the incident quantum is absorbed in the medium. (In air and in the equivalent compounds, wherein the atomic numbers do not exceed

$Z = 18$ , the low-energy fluorescence quanta are locally reabsorbed). For Compton scattering, the Klein-Nishina cross section  ${}_a\sigma$  is multiplied by  $\bar{E}_e/E_0$ , the ratio of the average energy of the recoil electron  $\bar{E}_e$  to the energy  $E_0$  of the incident photon. For the ratio  $\bar{E}_e : E_0$ , the numerical values quoted by R. D. EVANS<sup>1)</sup> from recent calculations have been adopted. The sum of the cross sections for pair production ( ${}_a\psi_N + {}_a\psi_e$ ) is multiplied by the factor  $E_0 - 2m_0 c^2/(E_0)$  in order to subtract the energy of the two annihilations quanta which are not absorbed in the medium.

The cross sections are taken from the NBS Circular 583 published by G. WHITE GRODSTEIN<sup>2)</sup>, who used these to calculate attenuation coefficients. The scattering cross section adopted in the present treatment omits the contribution of coherent + incoherent scattering where the binding energy of the electron to the atom is considered. The latter induce an augmentation in the cross section due mainly to Rayleigh elastic scattering without energy absorption.

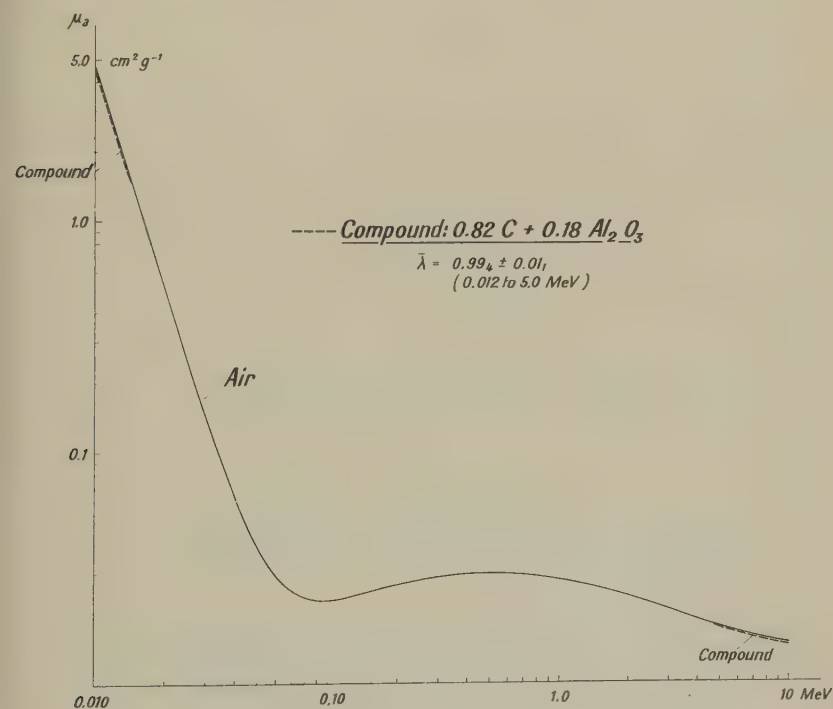


Fig. 1

The absorption coefficients for «true absorption»  $\mu_a$  were calculated from equation (1) for the atoms H, C, N, O, Mg, Al, A and K. The values for



Cl were determined through precise interpolation in known cross sections. Table I gives the result of the calculations and the «true absorption» coefficients for air, assuming the usual composition of 0.755 N<sub>2</sub>, 0.232 O<sub>2</sub> and 0.0128 A (the CO<sub>2</sub> need not be taken into account).

After some preliminary investigation, we found that Plexiglass (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) Araldite D + 10% hardener 951 (0.077 H, 0.713 C, 0.035 N, 0.175 O by weight)\*, Vinyl chloride C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCl were the best chemical constituents for same air-equivalent compounds. The true absorption coefficients  $\mu_{a1}$ ,  $\mu_{a2}$ ... and the number of electrons per gram  $e_{1/g}$ ,  $e_{2/g}$ ... of these constituents were first calculated. If  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  and  $\alpha_3$  are the unknown proportions in weight of the constituents 1, 2 and 3 of the air-equivalent compound, the linear relations

$$\alpha_1 \mu_{a1} + \alpha_2 \mu_{a2} + \alpha_3 \mu_{a3} = \lambda \mu_{a, \text{air}}$$

$$(\text{Compton}) \quad \alpha_1 e_{1/g} + \alpha_3 e_{3/g} = \lambda_c e_{\text{air/g}}$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$$

apply, where  $\lambda_c$  is the ratio of the absorbed energy in the compound to that in air in the Compton region. The first equations are written for some definite energies  $E_0$ , 15, 30, 50 keV in the photoelectric range or 20, 30 MeV in the pair range. By trial and error it is possible to find the composition which gives the lowest variation of  $\lambda$  with the energy  $E_0$  of the incident quantum.

Figure 1 depicts the true absorption coefficient  $\mu_a$  of air and of a compound of 0.82 graphite and 0.18 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the energy range 0.010 to 10 MeV. One notes the remarkably good agreement of the curves with an average value  $\bar{\lambda} = 0.99_4 \pm 0.01_1$  (maximum deviation) in the range from 0.012 up to 5.0 MeV. The variation of  $\mu_a$  attains a factor of about 200 in this region.

In the energy range from 0.010 to 5.0 MeV the true absorption coefficient of a compound of 0.30 Araldite D + 0.54 Plexiglass + 0.16 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lies parallel to the absorption curve of air with  $\bar{\lambda} = 1.06_9 \pm 0.01_4$  (maximum deviation).

Figure 2 shows, for the energy range 0.1 to 50 MeV, the variation of  $\mu_a$  for air and for two other compounds, 0.68 C + 0.32 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a copolymer with 0.71 Plexiglass + 0.29 Vinyl chloride. Within the indicated energy limits one has  $\bar{\lambda} = 0.99_8 \pm 0.00_6$  for the first compound and  $\bar{\lambda} = 1.06_8 \pm 0.00_5$  for the copolymer.

\*) We are indebted to the scientific departments of CIBA and LONZA in Basle for information and materials.



Energy MeV	cm <sup>2</sup> /g							
	H	C	N	O	Mg	Al	Cl (inter- polated)	Air
0.01	0.00993	1.94	3.42	5.50	20.98	26.1	57.6	4.68
0.015	0.0111	0.516	0.917	1.49 <sub>6</sub>	6.1	7.65	17.6	1.291
0.02	0.0134	0.203	0.360	0.586	2.47	3.15 <sub>5</sub>	7.47	0.516
0.03	0.0186	0.0589	0.102	0.163	0.682	0.880	2.16 <sub>6</sub>	0.146 <sub>8</sub>
0.04	0.0232	0.0306	0.0464	0.0699	0.274	0.351	0.855	0.0638
0.05	0.0272	0.0227	0.0300	0.0412	0.140	0.176	0.425	0.0385
0.06	0.0307	0.0201	0.0245	0.0305	0.0845	0.104 <sub>2</sub>	0.249	0.0292
0.08	0.0363	0.0201	0.0218	0.0239	0.0454	0.0535	0.111	0.0236
0.10	0.0408	0.0214	0.0222	0.0232	0.0333	0.0371	0.0661	0.0231
0.15	0.0484	0.0244	0.0247	0.0250	0.0274	0.0281	0.0359	0.0249
0.20	0.0528	0.0265	0.0265	0.0269	0.0276	0.0273	0.0307	0.0267
0.30	0.0573	0.0286	0.0287	0.0288	0.0288	0.0282	0.0291	0.0288
0.40	0.0589	0.0295	0.0295	0.0295	0.0294	0.0287	0.0290	0.0295
0.50	0.0593	0.0298	0.0297	0.0297	0.0295	0.0288	0.0291	0.0297
0.60	0.0591	0.0294	0.0295	0.0296	0.0292	0.0286	0.0287	0.0295
0.80	0.0576	0.0289	0.0289	0.0290	0.0285	0.0279	0.0278	0.0289
1.0	0.0557	0.0279	0.0280	0.0280	0.0273	0.0270	0.0268	0.0279
1.5	0.0508	0.0256	0.0256	0.0256	0.0253	0.0247	0.0246	0.0257
2.0	0.0461	0.0236	0.0236	0.0236	0.0234	0.0229	0.0229	0.0236
3.0	0.0401	0.0205	0.0207	0.0208	0.0209	0.0206	0.0209	0.0207
4.0	0.0353	0.0186	0.0189	0.0191	0.0195	0.0192	0.0199	0.0189
6.0	0.0291	0.0162	0.0166	0.0169	0.0180	0.0179	0.0192	0.0167
8.0	0.0252	0.0149	0.0153	0.0159	0.0174	0.0174	0.0191	0.155
10	0.0223	0.0141	0.0146	0.0152	0.0172	0.0173	0.0193	0.0148
20	0.0159	0.0125	0.0135	0.0144	0.0174	0.0182	0.0214	0.0138
30	0.0134	0.0123	0.0135	0.0146	0.0186	0.0193	0.0234	0.0138
40	0.0121	0.0124	0.0137	0.0150	0.0196	0.0203	0.0248	0.0141
50	0.0112	0.0126	0.0139	0.0153	0.0203	0.0212	0.0261	0.0144

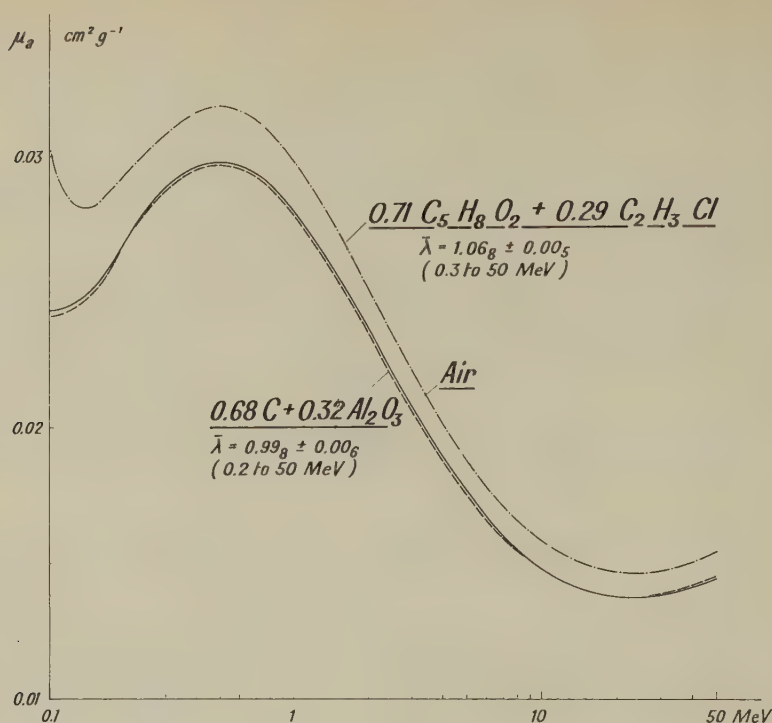


Fig. 2

Table II

Compound	Making	Electrons per $\text{g} \cdot 10^{23}$	$\lambda_c$	Energy range MeV	$\bar{\lambda}$
0.82 C + 0.18 $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	heating to 1000°C solid	3.00 <sub>1</sub>	0.99 <sub>7</sub>	0.012 to 5.0	0.99 <sub>4</sub> $\pm$ 0.01 <sub>1</sub>
0.30 Araldite D + 0.54 Plexiglass + 0.16 $\text{Al}_2\text{O}_3$	moulded, solid	3.20 <sub>2</sub>	1.06 <sub>4</sub>	0.010 to 5.0	1.06 <sub>9</sub> $\pm$ 0.01 <sub>4</sub>
0.68 C + 0.32 $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	heating to 1000°C, solid	2.99 <sub>3</sub>	0.99 <sub>5</sub>	0.2 to 50	0.99 <sub>8</sub> $\pm$ 0.00 <sub>6</sub>
0.71 Plexiglass + . . 0.29 Vinyl chloride	copolymer, solid	3.20 <sub>3</sub>	1.06 <sub>4</sub>	0.3 to 50	1.06 <sub>8</sub> $\pm$ 0.00 <sub>5</sub>

Figures 3 and 4 show for the four compounds the values of  $\bar{\lambda}$ , the ratio of the absorbed energy in the calculated equivalent compound to the

absorbed energy in air, for various energies of the incident  $\gamma$ -quantum.  $\lambda_c$  is the ratio of the number of electrons per gram in the compound to that in air. The properties of these compounds are given in Table II.

All the four compounds could be prepared in solid form as products which are easily usable as phantom materials or as walls of ionization chambers. The two compounds of graphite and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were manufactured in the same way as graphite reflectors for reactors using very pure components ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  99.998%) on heating up to  $1000^\circ\text{C}$ . The copolymer of

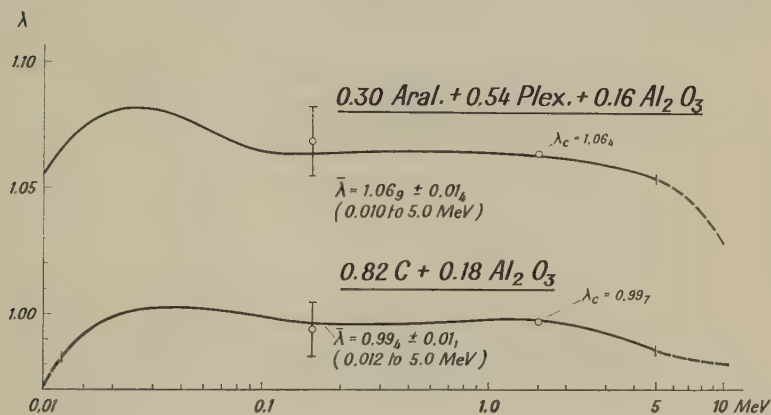


Fig. 3

Plexiglass and Vinyl chloride has been manufactured industrially in Switzerland. The compound of Araldite, Plexiglass and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was moulded in the laboratory.

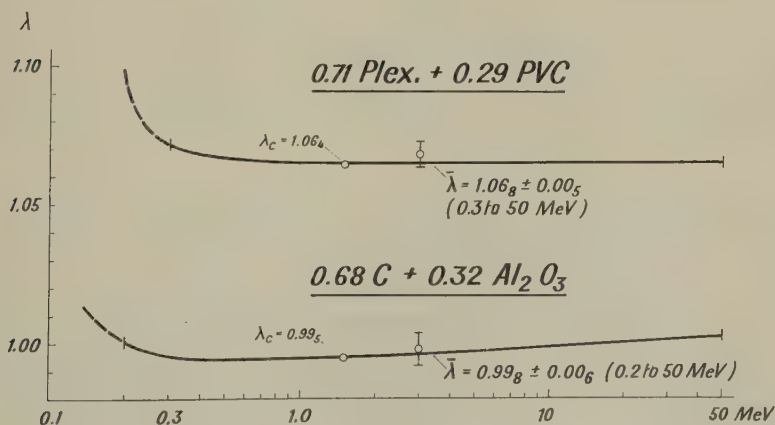


Fig. 4

As the free-air ionization chamber cannot be used as standard for  $\gamma$ - or X-rays above 1 to 3 MeV because of the high range of the secondary electrons in air, solid materials equivalent to air may, for energies up to 50 MeV, permit the development of ionization standards in this high energy range.

#### *References*

- 1) R. D. EVANS, *Encyclopedia of Physics*, by S. Flügge, Vol. XXXIV, p. 266.
- 2) G. WHITE GRODSTEIN, *National Bureau of Standards Circular* 583, 1957.

### **Ferro- et antiferromagnétisme des terres rares par échange indirect**

par J. CHEVALIER et W. BALTENSPERGER  
(Laboratoire des Corps Solides, EPF, Zurich)

Le travail sera publié dans les *Helvetica Physica Acta*

### **Austausch- und Spin-Bahn-Kopplung bei paramagnetischen Ionen in Metallen**

VON W. BALTENSPERGER  
(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich)

Eine Publikation ist in Vorbereitung

### **Ein Bändermodell des Antiferromagnetismus des $\text{MnF}_2$**

VON A. M. DE GRAAF und S. STRÄSSLER  
(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich)

Eine ausführliche Publikation für die *Helvetica Physica Acta* ist in Vorbereitung

### **Bemerkungen zur Bestimmung des Zuleitungswiderstandes von Tunneldioden**

VON E. BALDINGER und U. SPYCHER  
(Institut für angewandte Physik der Universität Basel)

Die Bestimmung der differentiellen Parameter des Ersatzschemas von Tunneldioden (Fig. 1) erfolgt im wesentlichen nach den bekannten Methoden der Impedanzmessung<sup>1) 2) 3)</sup>. Das Problem besteht darin, durch

passende Wahl von Frequenz und Arbeitspunkt eine eindeutige Trennung der Elemente zu finden. Für  $I = 0$  liegt  $R_j$  je nach Diode zwischen 4...30 Ohm und wird mit zunehmendem Zenerstrom (Fig. 2) immer kleiner. Für Tonfrequenzen sind  $\omega L$  und  $\omega C$  in diesem Bereich der Kennlinie vernachlässigbar klein. Man misst deshalb als Diodenimpedanz die Summe  $R = R_j + r$ . Für grosse Ströme strebt  $R_j$  gegen null, und man erwartet, nur noch  $r$  zu messen. Solche Messungen wurden mit einer Brückenordnung bei 4 kHz durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass der Anteil von  $R_j$  selbst an der Grenze der zulässigen Belastung noch nicht vernachlässigbar ist und  $r$  sich nur angenähert bestimmen lässt.

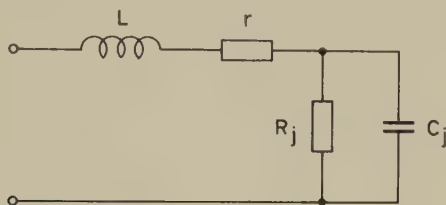


Fig. 1

Ersatzschema der Tunneliode

 $R_j$  und  $C_j$  sind die Elemente des  $p$ - $n$ -Überganges; $L$  und  $r$  charakterisieren die Zuleitung

Die Theorie des Zenerstromes ist hingegen hinlänglich bekannt und vor kurzem von CHYNOWETH *et al.* an Backwarddioden überprüft worden<sup>4)</sup>. Für kleine Ströme fanden sie eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Bei Tunnelnioden gilt im Zenergebiet der gleiche Ansatz. Es liegt nahe, die an den Diodenklemmen gemessenen Werte mit der für die Raumladungszone geltenden Theorie zu vergleichen und aus den Abweichungen den Zuleitungswiderstand zu bestimmen. Unter der für Tunnelnioden zutreffenden Annahme eines abrupten  $p$ - $n$ -Überganges lässt sich die Zenercharakteristik nach <sup>4)</sup> auf folgende Form bringen:

$$\frac{d(\ln I)}{d(\ln U)} = \phi + a \cdot U. \quad (1)$$

$I$  bezeichnet den Strom,  $U$  die am  $p$ - $n$ -Übergang angelegte Spannung;  $\phi$  und  $a$  sind Konstanten. Der Ansatz gilt mit der Näherung, dass  $U$  klein ist gegenüber der Diffusionsspannung, was unterhalb 100 mV genügend gut erfüllt ist.

Die linke Seite der Gleichung (1) kann wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{d(\ln I)}{d(\ln U)} = \frac{dI}{I} \frac{U}{dU} = \frac{U}{I} \frac{1}{R}. \quad (2)$$

Sie lässt sich somit direkt in den gemessenen Grössen  $U$ ,  $I$  und  $R$  ausdrücken und müsste über  $U$  aufgetragen eine Gerade mit dem Achsenabschnitt  $p$  und der Steigung  $a$  ergeben. Eine solche Auftragung ist in Figur 3 als Punkte dargestellt. Die Abweichung von der erwarteten Geraden lässt auf einen merklichen Zuleitungswiderstand schliessen. Es ist demnach in (2) statt  $U$  und  $R$

$$U_j = U - r \cdot I \quad \text{resp.} \quad R_j = R - r$$

einzusetzen. Die Krümmung von  $U_j/I \cdot 1/R_j = f(U_j)$  wird durch den Parameter  $r$  stark beeinflusst. Der Wert des Zuleitungswiderstandes kann dadurch rasch mit einer Genauigkeit von etwa 10% ermittelt werden (ausgezogene Gerade in Figur 3).

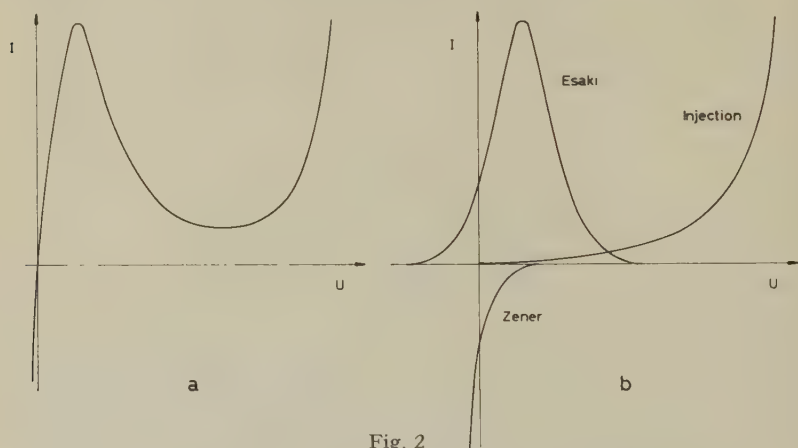


Fig. 2

Gleichstromkennlinie (a) und Aufteilung in ihre drei Stromanteile (b)

Eine weitere Kontrolle ergibt sich aus der Bestimmung der Diodenimpedanz in Funktion der Frequenz. Diese Messungen wurden mit einer General Radio Brücke Typ 1607 A ebenfalls im Zenergebiet ausgeführt. Bei grossem Ruhestrom erhält man aus dem Imaginärteil die Zuleitungsinduktivität. Für den Widerstand ergeben sich unterschiedliche Resultate. Dioden mit koaxialer Halterung zeigten bis 900 MHz keine Abweichung von den niederfrequent gemessenen Werten (vgl. auch <sup>2</sup>). In Figur 4 ist andererseits der Widerstand einer Diode mit Normalgehäuse (JEDEC TO 18) aufgetragen. Der lineare Anstieg mit  $\sqrt{f}$  deutet auf Skineffekt. Die Geraden mit  $I$  als Parameter verlaufen alle parallel. Dies lässt darauf schliessen, dass der Widerstand der Raumladungszone, der allein stromabhängig ist, keinen Skineffekt zeigt. Das ist zu erwarten. Der Querschnitt der Übergangszone ist von der Grössenordnung  $10^{-5} \text{ cm}^2$ . Eine



Abschätzung ergibt, dass selbst unter der Annahme der gleichen Leitfähigkeit wie im Homogengebiet ein Skineffekt erst bei Frequenzen über 30 kHz merkbar wird. Die Frequenzabhängigkeit ist auf den Zuleitungswiderstand beschränkt und hängt in ihrer Grösse von der Art des Diodengehäuses ab. Eine Extrapolation nach niedrigen Frequenzen zeigt, dass bei der in Figur 4 dargestellten Diode etwa 60% des bei 4 kHz bestimmten Zuleitungswiderstandes Skineffekt aufweisen und deshalb auf die metallischen Anschlüsse zurückzuführen sind.

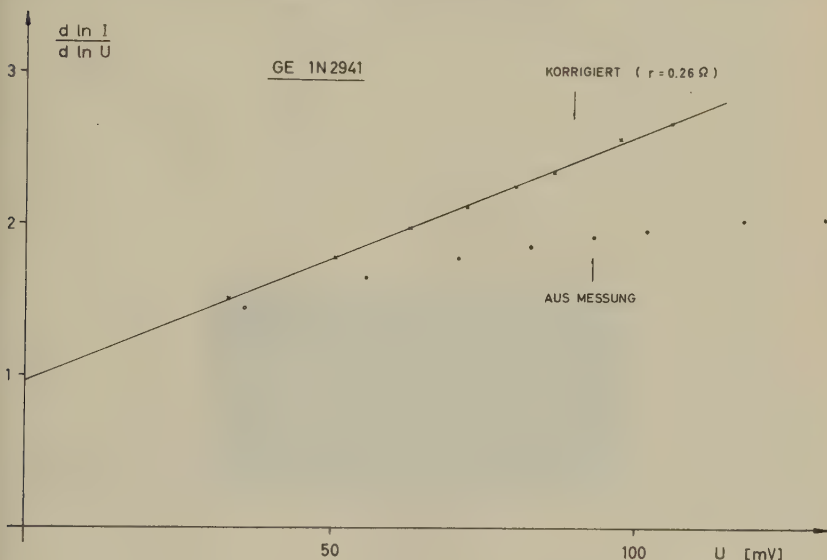


Fig. 3

Funktioneller Zusammenhang der Gleichstromgrössen im Zenergebiet

Der gemessene Skineffekt kann auch bei impulsförmiger Belastung beobachtet werden. Eine ins Zenergebiet vorgespannte Diode zeigt bei einer sprunghaften Änderung des Stromes einen Spannungsverlauf nach Figur 5. Die scharfe Spitze ist dem Einfluss der Induktivität  $L$  zuzuschreiben und der anschliessende Abfall wird durch den Skineffekt hervorgerufen. Da die Stromverdrängung eine gleiche Erhöhung des Wirk- wie des Blindwiderstandes zur Folge hat<sup>5)</sup>, kann dafür gesetzt werden:

$$Z(p) = R_0 + c\sqrt{p}, \quad p = j\omega.$$

Wird ein derartiger Widerstand mit einem Stromsprung  $I_p$  belastet, so ergibt sich über dem frequenzabhängigen Teil ein zeitlicher Spannungsverlauf

$$U(t) = \frac{c \cdot I_p}{\sqrt{\pi \cdot t}}.$$

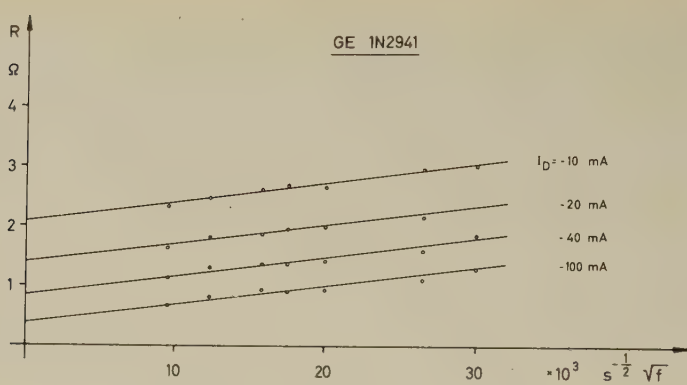


Fig. 4

Frequenzabhängigkeit des Diodenwiderstandes

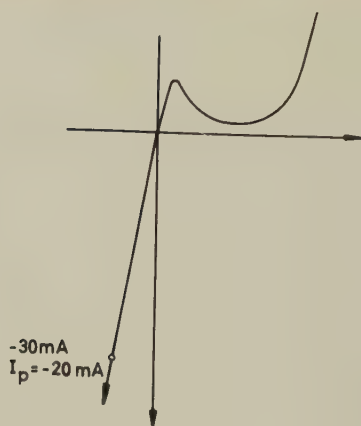
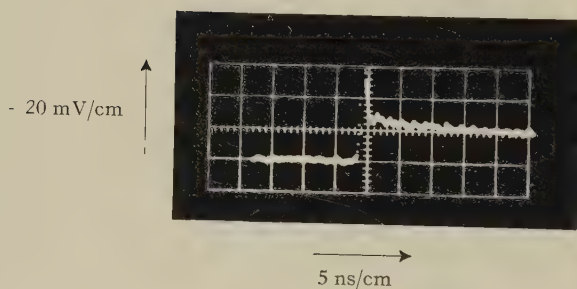


Fig. 5

Diodenspannung bei aufgeprägtem Stromsprung

Figur 6 zeigt vergrößert nochmals die gemessene Spannung der Figur 5. Die Punkte entsprechen den gerechneten Werten mit der aus Figur 4 entnommenen Konstanten  $c$ . Die Annahme, dass der beobachtete Spannungsverlauf durch Skineffekt bedingt ist, wird nicht nur durch die gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment gestützt. Man findet nämlich einen gleichen Verlauf auch bei stark ins Injektionsgebiet (vgl. Fig. 2) vorgespannter Diode. Ferner konnte er nur bei denjenigen Dioden festgestellt werden, die auch einen messbaren Skineffekt zeigen.

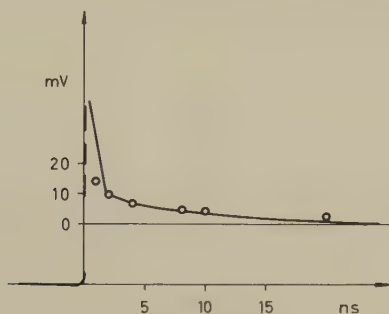


Fig. 6

— Messung Fig. 5      ○ ○ ○ ○ Rechnung

Wir danken Herrn Dr. R. KAENEL von den Bell Laboratories für die freundliche Überlassung einiger Tunneldioden, sowie dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- <sup>1)</sup> General Radio Experimenter Juli/Aug. 1960.
- <sup>2)</sup> H. FUKUI, Int. Solid State Circuit Conference 1961 Digest Tech. Papers, 16.
- <sup>3)</sup> E. BALDINGER, U. SPYCHER, ZAMP XI, 518 (1960).
- <sup>4)</sup> A. G. CHYNOWETH, Phys. Rev. 178, 425 (1960).
- <sup>5)</sup> Vgl. z. B. SCHELKUNOFF, Electromagnetic Waves, p. 265 D. van Nostrand Co, N. Y. 1943.

### Echelle à haute résolution

par R. L. FAVRE

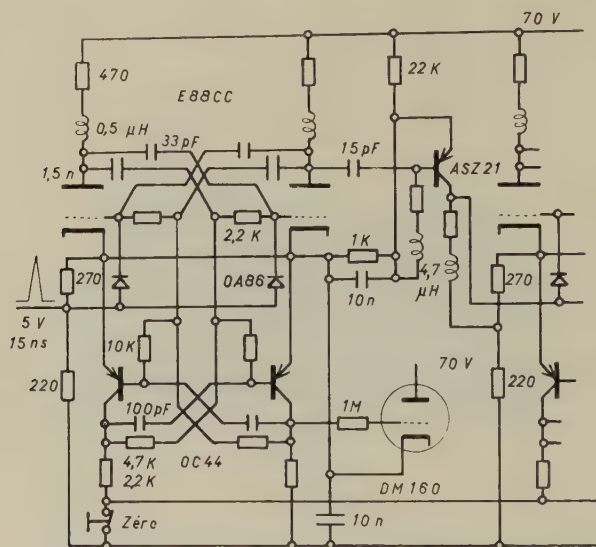
(Laboratoire de Recherches Nucléaires, Lausanne)

L'occasion d'exploiter les performances d'un compteur d'impulsions d'un temps de résolution de 30 ns s'étant présentée dans le cadre de notre Laboratoire, nous en avons profité pour expérimenter sur le plan pratique

les circuits proposés antérieurement<sup>1) 2)</sup>. Les conditions requises nous ont permis de réduire le pouvoir de résolution au profit de la stabilité des circuits. Les résistances anodiques ont été élevées à 470 ohms et les capacités de couplage interne à 33 pF.

Nous avons obtenu un temps de résolution maximum de 25 ns pour des impulsions d'entrée positives, d'une durée de 15 ns et d'une amplitude de 6 à 7 volts.

Faute de transistors de commutation, les étages ont été couplés par des transistors OC 171 qu'il est prévu de remplacer par des transistors ASZ 21 dans les compteurs plus rapides.



Echelle à haute résolution

L'affichage binaire est assuré par des tubes DM 160, idéalement adaptés aux conditions particulières. La remise à zéro par les étages transistorisés ne présente pas de difficulté.

Composé de 5 étages binaires, ce prototype fonctionne depuis plusieurs mois à notre entière satisfaction.

Nous remercions Monsieur le Professeur HAENNY, nos techniciens Messieurs JOMINI et QUINCHE ainsi que la Commission Suisse pour la Science Atomique, de leur précieuse contribution respective à ce travail. Nos sentiments de reconnaissance vont également à notre collègue, Monsieur ALDER, qui nous a fait part de ses remarques et propositions en tant qu'utilisateur de cet appareil.

*Bibliographie*

- <sup>1)</sup> R. L. FAVRE, Compteur d'impulsions pour le domaine des UHF, *Helv. Phys. Acta* **32**, 502-504 (1959).
- <sup>2)</sup> R. L. FAVRE, Modifications et performances d'un compteur UHF, *Helv. Phys. Acta* **33**, 601-605 (1960).

**Discriminateur rapide**

par R. L. FAVRE

(Laboratoire de Recherches Nucléaires, Lausanne)

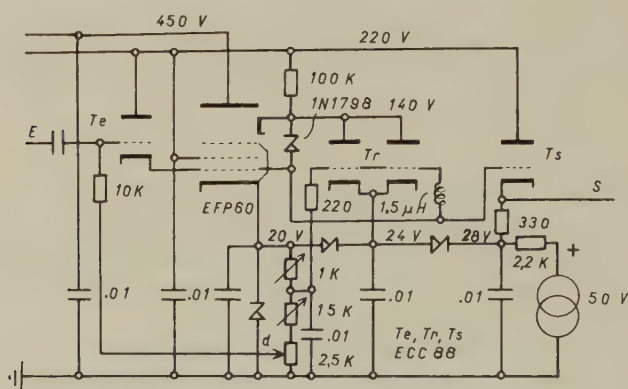
La principale difficulté rencontrée dans l'élaboration d'un circuit impulsionnel réactif, à faible temps de recouvrement, tient à l'énergie accumulée dans les éléments passifs qui doit être rapidement dissipée, en dépit d'une impédance de charge «interne» relativement élevée pour permettre l'accrochage de la réaction.

Cette difficulté a été surmontée dans le circuit discriminateur proposé par la suppression des éléments critiques et l'intervention de deux éléments actifs distincts pour la formation de chacun des fronts de l'impulsion de réponse. La réaction est obtenue de manière classique par couplage dynode-grille d'un tube à émission secondaire, fonction confiée à une diode Zener à haute tension (140 V) shuntée par une capacité. La polarisation étant imposée du côté grille, la tension de dynode subit les contre-coups du temps de recouvrement de la diode Zener. Il se trouve que la réponse est heureusement peu sensible à la tension de dynode. Le front de retour est obtenu par l'intervention différée d'un tube de «rappel» constitué par la double triode ECC88. La durée des impulsions de réponse est ajustée par l'élément de retard que constitue la self de grille du tube de rappel.

L'impédance de charge «interne» est composée des capacités parasites et de la self de retard, soit une valeur totale assez élevée pour assurer un accrochage énergétique. La faible énergie réactive accumulée dans la self est rapidement dissipée par une résistance d'amortissement critique qui tient lieu d'élément de polarisation. Le seuil de discrimination est déterminé par la position du potentiomètre d. La contribution des autres éléments se passe de commentaires.

Les valeurs du schéma confèrent aux impulsions de sortie une durée voisine de 15 ns à mi-hauteur. Les impulsions d'entrée, de polarité positive, doivent être de durée inférieure, à quel défaut il se produirait une réexcitation du circuit. La réponse est relativement indépendante des impulsions d'entrée. Toutefois, lorsque ces dernières ne font qu'effleurer

le seuil de discrimination, il se produit un retard au déclenchement de la réaction qui peut atteindre 30 ns. Ce retard tombe à quelques ns pour un dépassement de l'ordre du volt. La réexcitation est possible après 20 ns mais le temps de recouvrement total est voisin de 30 ns. Cette valeur implique d'ailleurs le plus grand soin dans l'exécution du câblage. Les meilleures performances exigent une certaine sélection des tubes EFP 60.



Discriminateur d'amplitude

Nous remercions Monsieur le Professeur HAENNY, notre technicien Monsieur MERCANTON et la Commission Suisse pour la Science Atomique, de leur contribution respective à ce travail.

### Masers à deux jets comme étalon de fréquence primaire

par J. DE PRINS\*), C. MENOUD et P. KARTASCHOFF

(Laboratoire suisse de Recherches Horlogères, Neuchâtel)

Comme l'ont suggéré SHIMODA *et al.*<sup>1)</sup>, l'onde progressive, présente dans la cavité d'un maser à simple jet, peut être fortement diminuée, en symétrisant le phénomène à l'aide d'un second jet de direction opposée au premier. Dans le dessein de faire du maser un étalon absolu, nous avons réalisé deux installations expérimentales de maser à deux jets.

L'installation N° 1 a été construite de manière à ce que les nombres de molécules des deux jets et les tensions appliquées aux deux jets puissent être réglées indépendamment. L'alignement des composantes est réalisé

\*) Faculté des Sciences. Université libre de Bruxelles, Belgique.



assez grossièrement. Les mesures de fréquence ont été faites quand les deux jets sont équilibrés.

L'installation N° 2 a été conçue de manière à permettre un alignement par méthode optique des composantes des deux jets. De plus, par construction, le nombre de molécules dans les deux jets, ainsi que les tensions appliquées aux focaliseurs sont identiques. Les gicleurs de l'installation N° 2 assument une directivité du jet environ 3 fois moins bonne que dans l'installation N° 1.

Dans les deux installations la cavité employée est du type  $TM_{010}$ . Les deux appareils ont été étudiés avec la raie  $J - 3, K = 3$  de  $N^{15}H_3$ , le critère de mesure étant celui du champ magnétique<sup>2)</sup>. La précision de mesure est de  $2 \cdot 10^{-11}$ .

### *Influences des paramètres expérimentaux*

La fréquence des masers à deux jets est, à la précision de mesure près, indépendante de la haute tension appliquée aux focaliseurs (fig. 1). Par contre, la fréquence varie en fonction du nombre de molécules dans le jet (fig. 2 et tableau).

	Variation relative de fréquence / Nombre de molécules dans le jet
Installation N° 1 . . .	$1,6 \cdot 10^{-10} / 10^{17} \text{ mol. s}^{-1}$
Installation N° 2 . . .	$4 \cdot 10^{-11} / 10^{17} \text{ mol. s}^{-1}$

Cette variation n'est pas fonction de l'amplitude d'oscillation de maser. Celle-ci varie en effet fortement avec la tension appliquée au sélecteur d'états et l'expérience montre que la fréquence ne varie pas dans ces conditions.

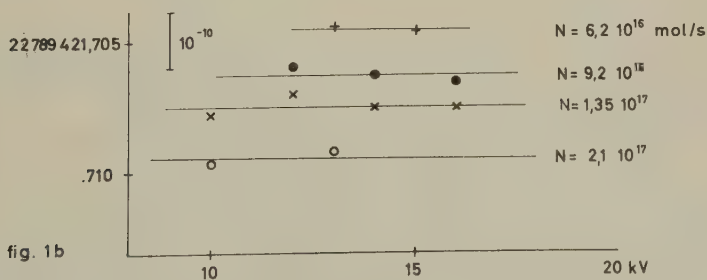


Fig. 1

Variation de la fréquence en fonction des paramètres expérimentaux

La variation observée semble être proportionnelle au nombre de molécules dans la cavité, en effet:

1) Le nombre des molécules dans la cavité est proportionnel à  $N^{2/3}$ , où  $N$  est le nombre de molécules dans le jet. La figure 3 montre un bon alignement des points expérimentaux sur des droites.

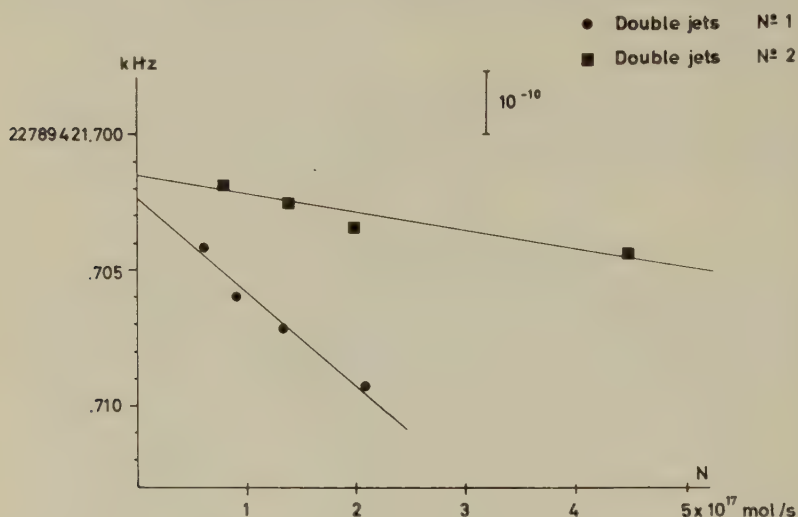


Fig. 2

Fréquence des masers en fonction du nombre de molécules dans le jet

2) L'influence du nombre de molécules dans le jet est plus petite dans l'installation N° 2. En effet, les gicleurs de cette installation ont une directivité plus faible, ce qui fait que pour une même intensité du jet, le nombre de molécules dans la cavité est trois à quatre fois plus petit (ce fait est vérifié par les conditions d'oscillation). Le rapport entre les variations relatives de fréquence est du même ordre que le rapport des directivités des deux gicleurs (fig. 3).

3) D'autre part, les expériences faites par SABARI *et al.* avec des masers à deux jets, oscillant sur la ligne  $J = 3$ ,  $K = 2$  de  $N^{14}H_3$ , ce qui exige un nombre plus grand de molécules, ont montré une dépendance environ 10 à 40 fois plus forte des conditions expérimentales<sup>3)</sup>.

4) Le nombre de molécules dans la cavité ne varie que de deux pour cent, quand la tension appliquée au sélecteur d'états passe de 0 à 20 KV<sup>4)</sup>. Si l'on admet une variation de fréquence proportionnelle au nombre de molécules dans la cavité, l'effet des variations de tensions dans l'installation N° 2, pour un nombre de molécule inférieur à  $3 \cdot 10^{17}$  mol s<sup>-1</sup> est plus petit que  $10^{-11}$ , donc actuellement non mesurable.

Cette variation de fréquence peut être due à des interactions entre molécules dans la cavité. Les expériences de mesure de largeur de raie montrent qu'il y a effectivement de telles interactions.

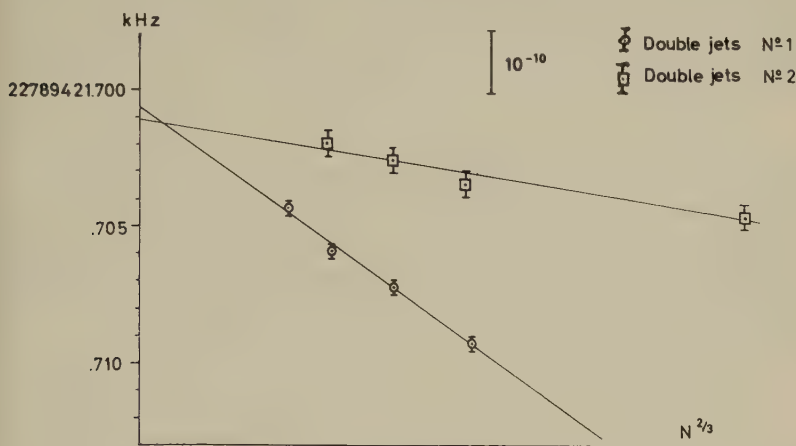


Fig. 3

Fréquence des masers en fonction du nombre de molécules dans la cavité

### *Stabilité et exactitude des masers à deux jets*

a) *Stabilité*: Les paramètres expérimentaux sont facilement mesurables et reproductibles à quelques pour cents. Cette reproductibilité des conditions expérimentales, permet une reproductibilité de la fréquence à quelques unités fois  $10^{-12}$ . L'on peut donc garantir pour un appareil donné une stabilité à long terme de cet ordre de grandeur.

b) *Exactitude*: L'évaluation de cette grandeur est plus difficile. Si l'on retient l'hypothèse de la variation de fréquence linéaire en fonction du nombre de molécules, l'on peut extrapoler la fréquence pour un nombre nul de molécules dans la cavité.

Aux erreurs de mesures près, cette extrapolation conduit à des valeurs identiques des fréquences des deux masers.

La valeur intrinsèque de la fréquence ainsi obtenue est:

$$\nu_{\text{maser}} = 22789421701 \pm 1 \text{ Hz} \quad \text{exprimé dans l'échelle de temps TA 1}$$

$$(\nu_{cs} = 9192631770 \text{ Hz})$$

Une autre question est de savoir à quel point l'onde progressive a été diminuée. On peut faire l'évaluation grossière, suivante: dans un maser à simple jet, l'augmentation de la tension appliquée au sélecteur d'états de 10 à 20 KV, entraîne une augmentation de l'effet de l'onde progressive

de 30 % à 40 %. Comme dans le maser à deux jets, cette augmentation est plus petite que l'erreur de mesure de  $2 \cdot 10^{-11}$ , on peut estimer que l'effet d'onde progressive est inférieur à  $10^{-10}$ .

En conclusion et, malgré l'incertitude sur la cause réelle de la variation de fréquence en fonction du nombre de molécules, nos résultats permettent d'attribuer aux masers à deux jets une exactitude meilleure que  $10^{-10}$ .

### *Bibliographie*

- 1) K. SHIMODA, T. C. WANG et C. H. TOWNES, *Phys. Rev.* **102**, 1308 (1956).
- 2) J. DE PRINS et P. KARTASCHOFF, L.S.R.H. Report No CEI (1960); Sup. Nuovo Cimento (à paraître).
- 3) Y. SABURI, M. KOBAYASHI et S. IJIMA, Procès Verbaux des Sciences du Comité International des Poids et Mesures. Document S. 2 du «Comité Consultatif pour la définition de la seconde» (1961).
- 4) FRANK S. BARNES, *Proc. Inst. Radio Engrs.* **47**, 2085 (1959).

## **Trajectoires curvilignes de l'énergie et circulation énergétique des particules**

par R. BOOLSKY et R. EXTERMANN (Genève)

La présente note traite d'un aspect particulier de la propagation de l'énergie électromagnétique, avec l'intention d'établir un nouveau pont entre les théories corpusculaires et ondulatoires.

Le vecteur de propagation de Poynting  $\mathbf{S} = (c/4\pi) [\mathbf{E} \times \mathbf{H}]$  est un vecteur caractéristique d'un courant d'énergie électromagnétique; nous l'écrivons donc aussi  $\mathbf{S} = c.u.\mathbf{t} = (c.u) \cdot \mathbf{t} = N.\mathbf{t}$ , où  $N = c.u$  prend la signification d'un indice de réfraction optique.

Cette première remarque conduit à admettre que le vecteur de propagation obéit à une équation iconale classique, avec trajectoires minimales d'un gradient comme trajectoires propres. Ce serait cependant une erreur de limiter ainsi les possibilités à celles de la mécanique ondulatoire basée sur l'analogie avec le théorème de Fermat. Un précédent travail<sup>1)</sup>, voué à l'optique géométrique, admettait comme postulat fondamental de l'optique géométrique l'invariance de la durée de succession d'événements identiques en tout point d'une trajectoire dans un référentiel absolu. Les référentiels des objets matériels apparaissent alors attachés à une configuration stationnaire dans une convection énergétique de vitesse absolue uniforme  $c$ .

En accord avec ce postulat, nous avons admis l'existence de trajectoires cycliques et de champs de rotationnels répondant à une seconde équation iconale,  $\text{rot } \mathbf{R} = \mathbf{S}$ , avec  $|\mathbf{S}| = N = c.u$ .

De telles trajectoires apparaissent immédiatement lorsqu'une charge d'un dipole tourne autour de l'autre, induisant en ce cas un courant et un champ magnétique dans la charge immobile.

Déjà en 1953, une conséquence imprévue d'une théorie d'optique instrumentale avait été la mise en lumière de modèles iconaux d'instruments optiques très particuliers, dans lesquels la lumière pouvait graviter indéfiniment. L'étude de cette circulation conduisait immédiatement à admettre l'identité entre énergie circulante et courant électrique.

Cette identité est vérifiée, le courant énergétique et le courant électrique étant à l'origine du champ magnétique et du champ électrique de manière formellement semblable. Nous avons des exemples de circulations énergétiques dans lesquels le champ électrique est proportionnel à l'expression  $\text{grad } \ln u$  et le champ magnétique est proportionnel au rotationnel du vecteur unitaire trajectorial. Ces propriétés purement géométriques reflètent par ailleurs l'extrême souplesse d'interprétation des équations iconales, qui représentent en même temps des champs de propagation à vitesse constante et densité variable, soit l'inverse; ou encore la propagation dans un univers non euclidien.

Les équations de MAXWELL sont contenues implicitement dans la définition de la densité d'énergie  $u$  et particulièrement dans l'identité entre les expressions  $\text{div } (c/4\pi) [\mathbf{E} \times \mathbf{H}] = -du/dt = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{i} - 1/8\pi \delta/\delta t (E^2 + H^2)$  qui subsistent pour les circulations stationnaires. Ceci doit permettre de constituer une collection complète de modèles iconaux de particules tenant compte de leurs propriétés électriques, magnétiques et de spin. Les caractères ondulatoires sont liés à la validité des équations de Maxwell: on peut admettre qu'un spin ou moment cinétique invariable constitue un élément énergétique neutre se retrouvant dans plusieurs particules: la présente théorie ne se limite pas aux particules chargées.

### *Bibliographie*

- <sup>1)</sup> R. BOOLSKY, *Helv. Phys. Acta*, Vol. 26, Fasc. 7/8, 743 (1953).

## **Détecteur G. M. pour un spectromètre bêta**

par J. KERN

(Institut de Physique de l'Université, Fribourg)

Dans un travail précédent<sup>1)</sup> nous avons montré qu'il était possible de réaliser un compteur G. M. à coque métallique ayant une pente relative du plateau  $(\Delta N/N)_{\Delta V = 100 \text{ Volts}}$  de l'ordre de 0,5% lorsque le taux de comptage est d'environ 50 c/sec. Pour cela il faut utiliser un diamètre

d'anode judicieux, dégazer le compteur sous haut vide et incorporer des électrodes de garde. Des électrodes simples suffisent lorsque l'irradiation est concentrée sur le milieu du compteur, des électrodes doubles sont préférables lorsque l'irradiation est répartie sur toute la longueur du compteur. Avec ces dernières électrodes on obtient une pente de  $0,24 \pm 0,14\%$  (pour  $\Delta V = 100$  V) sur 160 volts lorsque l'irradiation est concentrée. Cette pente est due à la diminution du temps mort qui se produit lorsqu'on accroît la surtension.

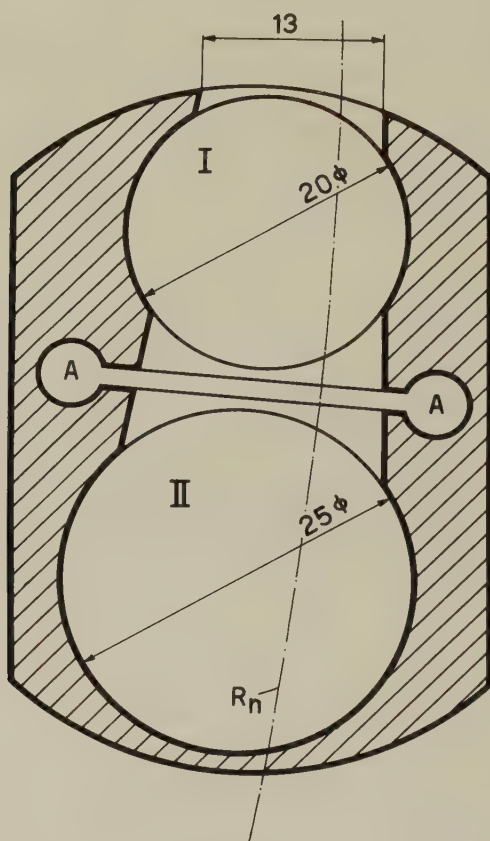


Fig. 1

Compteur double. Coupe transversale.  $R_n$  = rayon normal du spectromètre

Dans le but de réduire le mouvement propre nous avons construit un compteur double qui est représenté en coupe dans les figures 1 et 2. Dans le spectromètre<sup>2)</sup> l'irradiation est concentrée par l'action de la fenêtre, aussi des électrodes simples sont-elles suffisantes. Elles ont un diamètre



de 3 mm. La fenêtre d'entrée a  $13 \times 24$  mm et la fenêtre intermédiaire  $17 \times 37$  mm. Cette dernière est montée sur un cadre métallique qui peut être glissé dans les rainures A (cf. fig. 1). Les fenêtres sont en MYLAR de  $0,9 \text{ mg/cm}^2$  aluminisé. Celle d'entrée est collée sur la paroi extérieure. Un second compteur à fenêtre amovible est en construction. Les diamètres de cathode sont de 20 et 25 mm. Le diamètre des anodes est de 0,15 mm, valeur légèrement inférieure à celle de 0,18 mm utilisée jusqu'ici. Cette modification a été effectuée pour compenser la réduction du diamètre de la cathode qui était de 30 mm. Il en résulte un temps mort plus court, ce qui est favorable aux taux de comptage élevés.

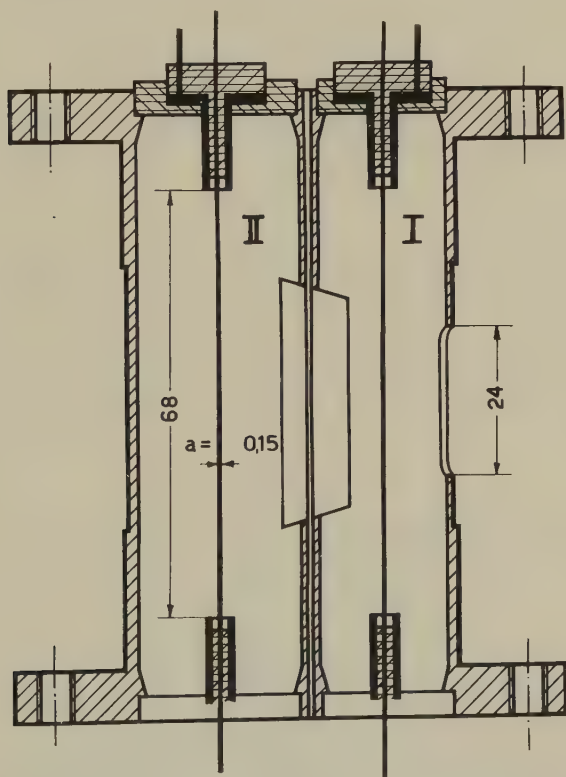


Fig. 2  
Compteur double. Coupe longitudinale

Les mesures de test ont été effectuées en dehors du spectromètre en irradiant le compteur latéralement (c'est-à-dire depuis une direction perpendiculaire au plan des axes des compteurs) avec une source de  $\text{Co}^{60}$ .

Ces conditions sont beaucoup moins favorables que celles que l'on a dans le spectromètre, où le faisceau est centré et où le taux des coïncidences est presque égal au taux de comptage simple si ce taux est important.

Ces mesures ont donné les résultats suivants:

Compteur I seul:	Pente $1,70 \pm 0,15\%$ sur 200 volts. Taux de comptage 125 c/sec.
Compteur II seul:	Pente $1,48 \pm 0,15\%$ sur 240 volts. Taux de comptage 135 c/sec.
I et II en coïncidence:	Pente $0,98 \pm 0,2\%$ sur 240 volts. Longueur du plateau supérieure à 360 volts. Taux de comptage: Coïncidences 25 c/sec. I 119 c/sec. II 125 c/sec.

L'amélioration du mouvement propre en utilisant le compteur double en coïncidence par rapport au comptage simple est d'un facteur 5 environ. En valeur absolue, le mouvement propre est de 7 coïncidences/min dans le spectromètre.

La diminution de la correction statistique due au temps mort donne lieu dans les conditions indiquées précédemment à une pente du plateau en coïncidence de 0,65%. La pente mesurée se compare favorablement à cette valeur.

Nous remercions le Prof. O. HUBER de l'intérêt qu'il a porté à notre travail et le Fonds National de la Recherche Scientifique de son aide financière.

#### *Bibliographie*

- 1) J. KERN et O. HUBER, *Helv. Phys. Acta* 33, 27 (1960).
- 2) H. WILD et O. HUBER, *Helv. Phys. Acta* 30, 3 (1957).

### **Erzeugung von Ionenimpulsen im ns-Bereich durch Laufzeitmodulation**

VON R. WAGNER, P. HUBER, R. PLATTNER und C. POPPELBAUM  
(Physikalische Anstalt der Universität Basel)

Unser Bestreben, die Vorteile der Ionenbündelung auf möglichst einfache Weise auszunutzen, führte zur nachfolgend beschriebenen Apparatur, bei der durch einen HF-Sender der Ionenstrahl gleichzeitig gepulst und durch Energiemodulation zeitlich fokussiert wird. Dabei erfolgt die

Modulation mit relativ kleiner Amplitude, so dass sie sich bei der Erzeugung von Neutronen mit Hilfe der  $(d-d)$  und der  $(d-t)$ -Reaktion nicht störend auswirkt.

Die in einem Duo-Plasmatron erzeugten Ionen werden durch eine mit 4 MHz modulierte Gleichspannung ( $U_0 = 30$  kV) abgesaugt (Fig. 1). Die Gleichspannungskomponente dient über einen Vorwiderstand gleichzeitig als Fokussierspannung am Linsensystem. Dieser Vorwiderstand wird so gewählt, dass bei der Spannung  $U_0$  für einen bestimmten Ionenstrom der Strahl auf die Austrittsblende fokussiert wird. Nach der Beschleunigung auf 160 kV und magnetischer Stromanalyse trifft der Strahl durch einen Ring zur Erzeugung eines Referenzsignals auf ein Tritiumtarget.

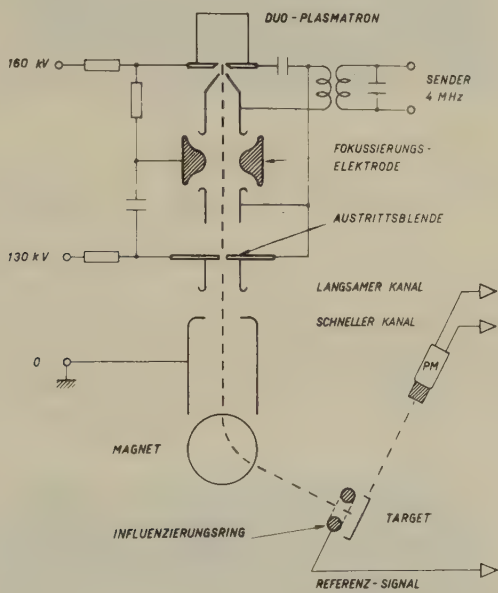


Fig. 1

Aufbau der Apparatur. Der Durchmesser der Austrittsblende beträgt 5 mm

Das Prinzip der Impulserzeugung ist aus Figur 2 ersichtlich. Beim Nulldurchgang der HF ist der Strahl auf die Austrittsblende fokussiert. Ändert sich die Absaugspannung, so wird der Strahl um so stärker defokussiert, je mehr diese von  $U_0$  abweicht. Dadurch ergibt sich der in Figur 2 dargestellte Stromverlauf  $i(U_A)$ . Dabei ist wichtig, dass der Strahl an den Rändern (z. B. Punkte A und B in Figur 2) des linearen Teiles der HF vollkommen defokussiert ist, d. h. im Idealfall kein Strom durch die Austrittsblende kommt. Dieser lineare Teil bewirkt nun die Laufzeitmodula-

tion. Bei 0 und  $T_0$  geht die Absaugspannung von kleineren zu grösseren Werten durch  $U_0$ : die zuerst eintreffenden Ionen erhalten weniger Energie als die späteren. Umgekehrt werden bei  $T_0/2$  die ersten Ionen noch mehr beschleunigt, so dass der Impuls stark auseinandergezogen wird und sich der in Figur 2 dargestellte Stromverlauf  $i(t')$  am Ort des Targets ergibt. Man wählt nun die HF-Amplitude derart, dass bei 0 und  $T_0$  die eingeführte Laufzeitmodulation im Idealfall gleichzeitiges Eintreffen der Ionen auf dem Target ergibt. Auf die Bedeutung des auseinandergezogenen Impulses kommen wir zurück. Beachtet man, dass durch die Modulation der Absaugspannung auch die Spannung zwischen Absaugelektrode und Fokussierungselektrode moduliert wird, so sieht man, dass sogar eine Verdoppelung des Effektes möglich ist, wenn die Laufzeit der Ionen von der Absaugelektrode bis zur Fokussierungselektrode gleich der halben Periode  $T_0/2$  der HF wird. Die Erfüllung dieser Bedingung bringt eine Reduktion der notwendigen Senderamplitude.

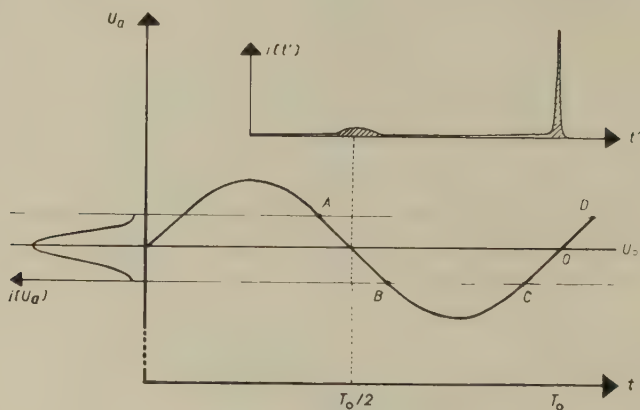


Fig. 2

Stromverlauf als Funktion der Absaugspannung und der Zeit

Beim Durchgang eines Ionenimpulses durch einen Ring direkt oberhalb des Targets wird auf diesem ein Signal influenziert, das zur Kontrolle der Impulserzeugung sowie als Referenzsignal in der time-of-flight-Anordnung benutzt werden kann. Figur 3 zeigt zwei solche Signale nach der Verstärkung durch zwei additive Verstärker vom Typ Hewlett Packard A.

Die Auflösung der ganzen Apparatur wird durch das in Figur 4 dargestellte Flugzeitspektrum von 14 MeV Neutronen gezeigt. Die Halbwertsbreite des durch den komprimierten Impuls erzeugten Neutronenimpulses ergibt sich zu 3,5 ns. Bei einem mittleren Targetstrom von  $50 \mu\text{A}$  ergibt sich im Vergleich zu der bisher von uns verwendeten Methode der

HF-Strahlablenkung eine Verbesserung der Auflösung um 60 % bei einem sechsfachen Strom.

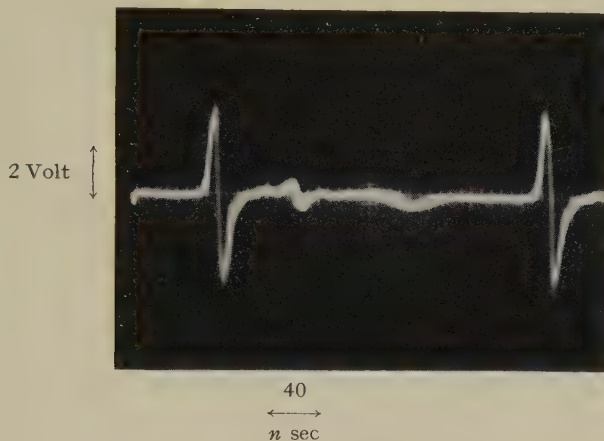


Fig. 3

Referenzsignal. Abszisse 40 ns/cm, Ordinate 2 V/cm

In Figur 4 ist ferner der auseinandergezogene Impuls sichtbar. Die Distanz zum komprimierten Impuls beträgt immer die halbe Periode der HF, also hier 125 ns. Begnügt man sich mit einem Flugzeitspektrum dieser Breite (z. B. 1–14 MeV bei 1,7 m Flugstrecke), so liegt der auseinandergezogene Impuls ausserhalb des Spektrums. Bei Experimenten, die einen

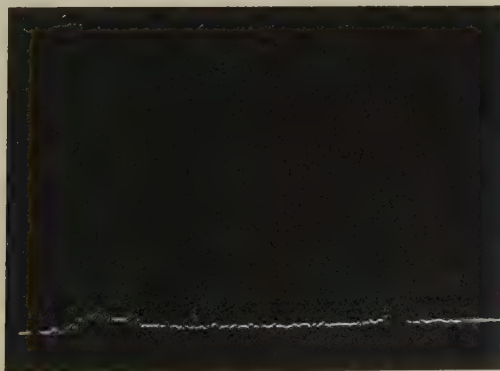


Fig. 4

Flugzeitspektrum auf dem 256-Kanal RCL Impulsspektrographen.  
Die Kanalbreite beträgt 0,8 ns/Kanal

grösseren Zeitbereich erfordern, wurde eine Methode in Erwägung gezogen, bei der durch synchrone Ablenkung quer zum Strahl der nicht komprimierte Impuls unterdrückt werden kann.

Wir erwarten durch Übergang zu höheren Absaugspannungen eine Verkleinerung der Raumladungseffekte und damit eine weitere Verbesserung der Halbwertsbreite erreichen zu können.

### Amplitudenkorrigierter Zeitanalysator im ns-Bereich

VON R. WAGNER, P. HUBER UND Z. LEWANDOWSKI

(Physikalische Anstalt der Universität Basel)

Aus unseren Streuexperimenten mit schnellen Neutronen an schweren Kernen<sup>1)</sup> ergaben sich folgende Forderungen an den Zeitanalysator: Ein Zeitbereich von 0–200 ns bei einer Auflösung von 1 ns, ein Szintillatordurchmesser von 125 mm (mit Philips 58-AVP) und ein Pegel von 300 keV Protonenenergie im Startkanal, gute Linearität im ganzen Zeitbereich und genügende Stabilität.

Dabei sollte das bis jetzt von uns angewandte Prinzip der Zeit-Amplituden-Wandlung beibehalten werden, da uns ein Los-Alamos-Converter der Firma Eldorado Electronics zur Verfügung stand.

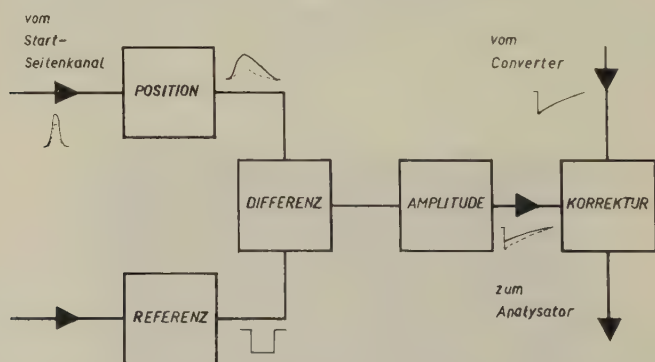


Fig. 1

Blockschema der Korrekturstufe

Die Zeitauflösung wird durch grosse Amplitudenunterschiede der Startsignale wesentlich verschlechtert. Je kleiner die Amplitude des Startsignals ist, um so später wird der Startdiskriminator ausgelöst. Relativ zu einem normierten Referenzsignal in der Stopleitung wird der Converter von kleinen Signalen zu spät gestartet und liefert am Ausgang einen Im-



puls mit zu kleiner Amplitude. Die Idee zur Verbesserung dieser Situation besteht darin, zu kleine Ausgangssignale des Zeit-Amplituden-Wandlers durch eine entsprechende Addition zu korrigieren. Dabei wird die zur Korrektur erforderliche Amplitude um so grösser, je kleiner das Startsignal war. Eine ähnliche Korrektur hat schon D. MAEDER<sup>6)</sup> bei einem Converter angewandt.

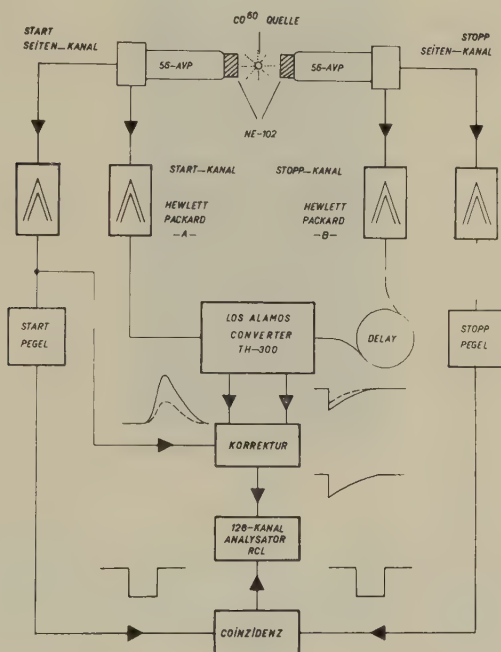


Fig. 2

Blockschema des Zeitanalysators

Figur 1 zeigt das Blockschema der Korrekturstufe. Vom Start-Seitenkanal gelangen die Impulse des Seitenkanal-Verstärkers in das erste Glied der Korrekturstufe, werden hier entsprechend geformt und können in ihrer Grösse abgeschwächt werden. Über einen zweiten Eingang liefert der Converter beim Auslösen durch einen Startimpuls ein Referenzsignal. Seitenkanal-Impuls und Referenz gelangen in eine Differenzstufe, an deren Ausgang nun die zur Korrektur notwendige Information zur Verfügung steht. Dadurch wird die maximale Amplitude festgelegt, bei der noch eine Korrektur eintreten soll. Eine vorgespannte Diode lässt nur negative Korrekturanteile zur Mischung durch. Die Korrekturamplitude lässt sich kontinuierlich variieren. In der letzten Stufe erfolgt schliesslich

die Addition des Korrektursignals zum Converter-Impuls. Der Ausgang der Korrekturglieder führt zum Impulsspektrographen.

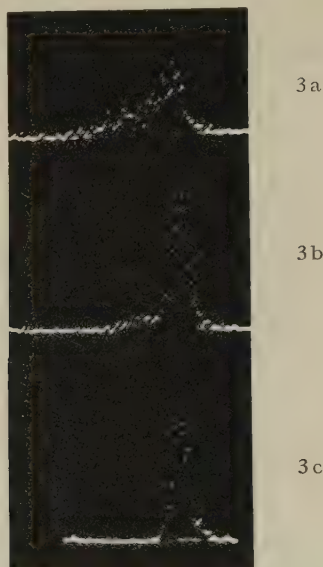


Fig. 3

Fig. 3a gibt das Zeitspektrum einer prompten  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz wieder, ohne Seitenkanalselektion und ohne Korrektur. (Kanalbreite  $1,15 \times 10^{-10}$  s)

Fig. 3b zeigt das Spektrum bei eingeschalteter Korrektur

Fig. 3c illustriert den Einfluss der Seitenkanalselektion (Pegel  $\sim 100$  keV)

Die drei Spektren haben gleiche Aufnahmezeiten

Figur 2 zeigt das Blockschema des Zeitanalysators in der Testanordnung mit  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen. Von der Anode des Startmultipliers (Arbeitswiderstand  $200 \Omega$ ) führt ein  $200\text{-}\Omega$ -Koaxialkabel über einen additiven Verstärker (Hewlett Packard A) zum Starteingang des Converters. Im Stopkanal, ausgehend von der 14. Dynode des Multipliers, wurde ein Hewlett Packard Verstärker vom Typ B eingesetzt, da der Converter eine minimale Signalamplitude von  $-15$  V erfordert. In der Stopleitung können zur kontrollierten Verzögerung variable Längen von  $200\text{-}\Omega$ -Kabeln eingesetzt werden. Die langsamen Seitenkanäle, von der 12. Dynode des entsprechenden Multipliers ausgehend, führen über Kathodenstufen die Amplitudeninformation den Seitenkanal-Verstärkern zu. Die Energie-selektion erfolgt mit Hilfe von zwei EFP-60-Diskriminatoren, deren Ausgangsimpulse eine Koinzidenzstufe bedienen. Die Breite dieser Diskriminatorimpulse wurde so gewählt, dass nur Signale mit höchstens  $250$  ns

zeitlichem Abstand eine Koinzidenz auslösen können. Ein Koinzidenzimpuls öffnet den Eingang des Impulsspektrographen. Vom Start-Seitenkanal führt eine 75- $\Omega$ -Leitung die Signale des Startmultipliers der Korrekturstufe zu. Sie bringt damit die zur Korrektur notwendige Information über die Startamplitude zum Differenzglied. Figur 3 zeigt die Wirkung der Amplitudenkorrektur.

In Figur 4 ist die Auflösung unseres korrigierten Analysators als Funktion des Startpegels zusammen mit den Ergebnissen anderer Autoren aufgetragen. Dabei ist die verschiedene Grösse der Szintillatoren zu beachten.

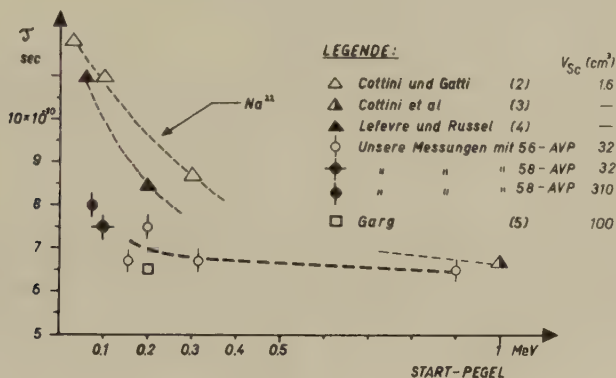


Fig. 4

Die Auflösung verschiedener Zeitanalysatoren als Funktion des Seitenkanalpegels.  $\tau$  bedeutet die Halbwertsbreite einer prompten  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzkurve

Abschliessend sei bemerkt, dass sich diese Methode der Amplitudenkorrektur auch auf den Stopkanal erweitern lässt. Es wurde dies von uns nicht in Erwägung gezogen, da wir bei der Spektroskopie schneller Neutronen, mit Hilfe einer gepulsten Quelle, eine Referenz mit relativ kleiner Amplitudenvariation zur Verfügung haben.

#### Literatur

- 1) P. NIKLAUS, P. HUBER und R. WAGNER, *Helv. Phys. Acta* 34 (1961), erscheint demnächst.
- 2) C. COTTINI und E. GATTI, *Nuovo Cim.* 4, 1550, 8 (1956).
- 3) C. COTTINI *et al.*, *Proc. of the second Symp. on Advances in Fast-Pulse Techniques for Nucl. Counting*, Berkeley, UCRL-8706, Febr. 1959,
- 4) H. W. LEFEVRE und I. T. RUSSEL, *Proc. of the sixth Scint. Counter Symp. I.R.E. Transactions on Nucl. Sci.*, Vol. NS-5, Number 3 (1958).
- 5) J. B. GARG, *Nucl. Instr. Meth.* 6, 72 (1960).
- 6) J. H. NEILER, *Proc. of the second Symp. on Advances in Fast-Pulse Techniques for Nucl. Counting*, Berkeley, UCRL-8706, Febr. 1959, p. 60.

### Méthode d'analyse d'un faisceau d'ions

par A. HEYM, C. JOSEPH et J.-F. LOUDE

(Laboratoire de Recherches Nucléaires E.P.U.L. Lausanne)

L'accélérateur SAMES de 150 KV que nous utilisons comme générateur de neutrons par réaction ( $d, t$ ) est équipé d'une source d'ions HF non pulsée du type de MOAK et REESE<sup>1</sup>). Nous avons réalisé un dispositif basé sur le temps de vol des ions dans un champ électrique variable pour étudier la composition du faisceau en fonction des paramètres de réglage de la source d'ions (pression du gaz, puissance HF, potentiel d'extraction).

Un condensateur à plaques parallèles de longueur  $L$  produit un champ électrique  $E \omega t$  variant linéairement au cours du temps. Les trajectoires des ions d'un faisceau parallèle entrant dans le condensateur sont des cubiques:

$$y = -\frac{e E \omega}{6 M_p} \frac{Z}{m} t^3 + C t + D,$$

où  $M_p$  est la masse du proton et  $m$  la masse relative du ion de charge  $Z$ .

Un diaphragme situé à la sortie du condensateur sélectionne les ions dont les trajectoires satisfont aux conditions aux limites suivantes:

$$\text{en } x = 0; \quad t = T_{\text{entrée}} = -t_0; \quad y = 0 \quad \text{et} \quad dy/dx = 0$$

$$\text{en } x = L; \quad t = T_{\text{sortie}} = -t_0 + \Delta t; \quad y = 0$$

avec  $\Delta t$  = temps de vol du ion sur  $L$ .

Seuls traversent le diaphragme les ions qui ont été admis à l'entrée aux instants:

$$T_{\text{entrée}} = -t_0 = -\Delta t/3,$$

et qui ressortent en:  $T_{\text{sortie}} = 2 t_0 = 2 \Delta t/3$ .

Le temps de vol  $\Delta t$  d'ions accélérés par une différence de potentiel  $V$  dépend de la masse par la relation:

$$\Delta t = 72,3 \frac{L(m)}{\sqrt{V(MV)}} \sqrt{\frac{m}{Z}} \quad (\text{ns}).$$

Les ions de rapport  $m/Z$  différent sortent à des instants différents. La résolution du dispositif, définie par la durée des paquets d'ions transmis, dépend des largeurs du diaphragme et du faisceau, mais pas du type d'ions.

La figure 1 schématise le dispositif expérimental. Les plaques du condensateur ont une longueur de 1 m et une largeur de 50 mm. Le diaphragme de sortie et le faisceau ont un diamètre de 5 mm. Une tension

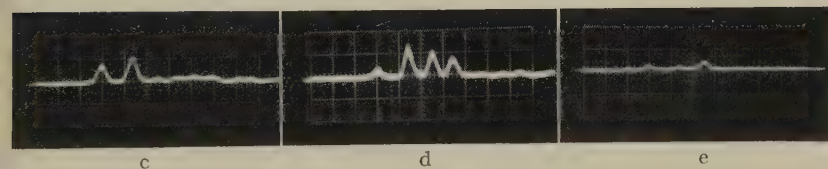


Fig. 2

Abcisse	3	4,4	5,5	6,4	7,2	7,9	cm
$m/Z$	1	2	3	4	5	6	

Les oscillogrammes de la figure 2, enregistrés alors que la source est alimentée avec de l'hydrogène pur (figure 2a et, b) ou avec un mélange



d'hydrogène et de deutérium obtenu par électrolyse d'eau lourde (fig. 2c et d) montrent que la composition ionique du faisceau dépend surtout de la pression du gaz dans l'ampoule de source; les pressions élevées favorisent la production d'ions monoatomiques (fig. 2a et c). D'autre part, une faible excitation HF, à la limite de l'extinction de la source, favorise la production d'ions triatomiques comme le montre la figure 2e pour l'hydrogène.

Il nous reste l'agréable devoir de remercier Monsieur le Professeur CH. HAENNY, directeur du Laboratoire, Messieurs CASANOVA, CHÂTELAIN, mécaniciens, et la Commission Suisse pour la Science Atomique pour leurs contributions respectives à ce travail.

#### *Bibliographie*

- <sup>1)</sup> C. D. MOAK, H. REESE et W. M. GOOD, *Nucleonics* 9, Nr. 3, 18 (1951).

### **Ein Atomstrahl als Target für Kernstreuung**

von H. H. MÜLLER, H. H. STAUB und H. WINKLER

(Physik-Institut der Universität Zürich)

Die  $\alpha$ - $\alpha$ -Streuung lässt bei einer Energie von 94,5 KeV im Schwerpunktssystem eine Abweichung von der reinen Coulombstreuung (Mottstreuung) erwarten. Ursache hierfür sind Kernkräfte, die zur Bildung von  $\text{Be}^8$  im Grundzustand führen, d.h. es tritt Resonanzstreuung ein<sup>1)</sup>. Aus der Energieabhängigkeit der  $\alpha$ - $\alpha$ -Streuung wollen wir die Energiebreite des Grundzustandes von  $\text{Be}^8$  ermitteln. In der Literatur findet man nur zwei Grenzwerte für diese Breite, und zwar 0,15 und 4,5 eV, wobei besonders der obere Grenzwert unsicher zu sein scheint<sup>2) 3) 4)</sup>.

Die Messung einer so kleinen Niveaubreite kann nur gelingen, wenn die Streuung bei einer möglichst gut definierten Energie abläuft. Das Energiespektrum der von einem Van-de-Graaff-Generator mit Energie  $E = 189$  KeV eingeschossenen  $\alpha$ -Teilchen (tatsächlich werden  $\text{He}^{4+}$ -Ionen benutzt) kann, bei ausreichender Strahlintensität von ca.  $2 \cdot 10^{-8}$  A, mit Hilfe eines  $180^\circ$ -Analysiermagneten auf etwa 20 eV Halbwertsbreite im Laborsystem eingeschränkt werden. Die Streuung der  $\alpha$ -Teilchen an den Kernen von He-Atomen in einem Gas liefert infolge des Dopplereffektes eine Energieverbreiterung. In unserem Falle würde die volle Halbwertsbreite des so bei der Streuung zur Verfügung stehenden Energiespektrums  $\Delta E = (2 E k T)^{1/2} = 100$  eV im Schwerpunktssystem betragen. Diese Dopplerverbreiterung kann auch ohne Anwendung extrem tiefer Temperaturen weitgehend unterdrückt werden, wenn als Target ein Atomstrahl benutzt



wird. Treffen die  $\alpha$ -Teilchen senkrecht auf den Atomstrahl, dann ist die zufällige thermische Bewegung der Atome im Strahl in Richtung der  $\alpha$ -Teilchen je nach der Güte der Kollimation des Atomstrahls reduziert. Da der Strahl der beschleunigten  $\alpha$ -Teilchen durch die scharfe Energie-selektion im Analysiermagnet auf einen Querschnitt von etwa  $6 \times 0,1$  mm ausgeblendet wird, muss der Atomstrahl bei hoher Teilchendichte nur geringe Ausdehnung haben. Das Volumen, in dem die Streuung erfolgt, wird damit klein und gewährleistet eine gute Winkelauflösung bei der Registrierung der gestreuten  $\alpha$ -Teilchen.

Als Quelle für den Gasstrahl verwenden wir ein 3,5 mm langes Kupferrohr mit ca. 2,2 mm Innendurchmesser, dessen Querschnitt eine bienenwabenförmige Gitterstruktur aufweist, so dass das Rohr von ca. 730 sechseckigen Kanälen durchzogen wird. Die Quelle stammt von einem Klystrongitterstab, den wir freundlicherweise von der Firma Varian Associates, Palo Alto, California, erhielten. Durch einen nachträglichen Ziehprozess reduzierten wir die ursprüngliche mittlere Kanalweite von ca. 0,11 mm auf ca. 0,07 mm. Die Wände der Kanäle sind dann ca.  $4 \mu$  dick und beanspruchen weniger als 10 % der Querschnittsfläche der Quelle. Quellen ähnlicher Art sind theoretisch und experimentell bis zu Quelldrucken von ca. 2 mm Hg untersucht worden<sup>5)</sup>.

Wir fanden, dass unsere Quelle mit zunehmendem Quelldruck bis ca. 30 mm Hg eine Steigerung der Vorwärtsintensität ermöglicht. Jedoch nimmt die Breite der Winkelverteilung der Intensität dann relativ schnell zu. Bei der geforderten Intensität wird die Strahlbreite so gross, dass eine weitere Kollimation durch eine Lochblende nötig wird. Durch diese wird ein scharf gebündelter Strahl hergestellt und gleichzeitig der Gasfluss günstig aufgeteilt. Im Raum zwischen Quelle und Lochblende kann der Druck relativ hoch sein, sofern die Distanz zwischen beiden klein genug gemacht wird. Die durch die breite Winkelverteilung gelieferte Gasmenge wird von dort mit einer Diffusionspumpe von 1000 l/sec bei ca.  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Hg abgesaugt.

Figur 1 zeigt ein Schema der Apparatur. Die Lochblende ist zusammen mit der Kanalpaket-Quelle fest in einem Gehäuse montiert und kann unter Vakuum mittels eines Kreuzschlittens auf den aus dem Magneten austretenden  $\alpha$ -Teilchen-Strahl einjustiert werden. Figur 2 zeigt eine Messung der Winkelverteilung eines  $H_2$ -Strahles. Mit einer Lochblende von 1,2 mm  $\varnothing$  in 10 mm Abstand von der Quelle ergab sich bei einem Quelldruck von ca. 25 mm Hg 30 mm nach der Lochblende eine Vorwärtsintensität von  $3 \times 10^{17}$  Molek./cm<sup>2</sup> sec bei einer vollen Halbwertsbreite des Strahles von 15°. Mit derselben Lochblende 12 mm hinter der Quelle und gleichem Quelldruck wird mit Helium 7 mm nach der Lochblende – d.h. an der für die Streuung vorgesehenen Stelle – eine Intensität von  $1,2 \times 10^{18}$

Atomen/cm<sup>2</sup> sec erreicht. Die Halbwertsbreite beträgt dann etwas weniger als 15°, was einer Energiestreuung  $\Delta E \cong 13$  eV im Schwerpunktsystem oder einer effektiven Targettemperatur von ca. 4° K entspricht. Mit der Annahme mittlerer thermischer Geschwindigkeit für alle Atome im Strahl erhält man am Streuort eine Teilchendichte von  $0,7 \times 10^{13}$  Atomen/cm<sup>3</sup>. Die gleiche Dichte wäre in einer Gastarget bei einem Druck von  $2 \times 10^{-4}$  mm Hg erreicht. Der Druck in der Streukammer beträgt mit diesem Strahl ca.  $6 \times 10^{-6}$  mm Hg, so dass sich ein Verhältnis der Dichten inner- und ausserhalb des Atomstrahles von 30 ergibt.

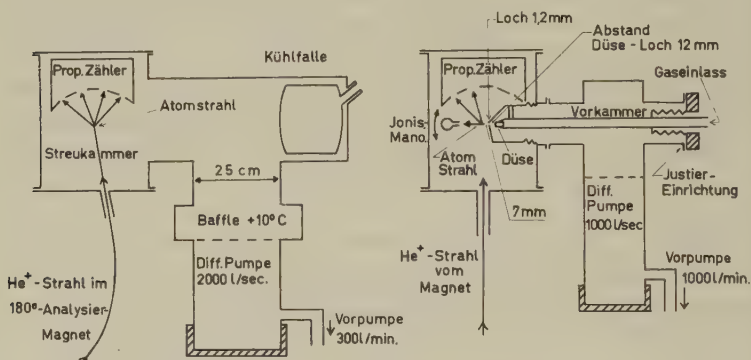


Fig. 1

Längs- und Querschnitt durch die Apparatur, maßstäblich

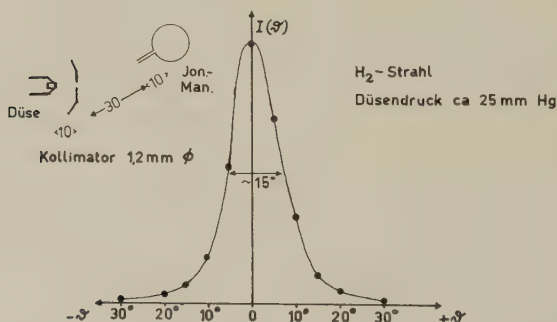


Fig. 2

Intensitätsverteilung als Funktion des Winkels gegen die Strahlachse (= 0°) für einen H<sub>2</sub>-Strahl

Die Messeinrichtung für die Strahlintensität bestand aus einem oben zugeschmolzenen Cerberus-Ionisationsmanometer (in einem Glasrohr von 25 mm  $\varnothing$  und 80 mm Länge) mit einer seitlich angeschmolzenen

Glaskapillare von 1,2 mm  $\varnothing$  und 10 mm Länge. Tritt beim Einbringen in den Atomstrahl eine bestimmte Zahl von Teilchen parallel zur Achse des Kapillarrohres durch dieses in das Manometer, so kann aus dem erhöhten Gleichgewichtsdruck im Manometer und der Geometrie der Kapillare der Teilchenfluss berechnet werden. Diese Eichung wurde mittels eines einfachen Spaltes als Quelle geprüft. Die Vorwärtsintensität eines Spaltes lässt sich bei geringem Quelledruck leicht berechnen, auch ist die Winkelverteilung (cos-Verteilung) der Intensität bekannt. Mit einer Intensitätsmessung in Vorwärtsrichtung kann so zusätzlich die totale ausströmende Gasmenge berechnet werden, die andererseits leicht am Auspuff der Vorpumpe gemessen werden kann. Diese Versuche ergaben, dass der Fehler der berechneten Eichung der Messeinrichtung höchstens 30 % beträgt.

#### *Literatur*

- <sup>1)</sup> JONES, DONAHUE, McELLISTREM, DOUGLAS und RICHARDS, *Phys. Rev.* **91**, 879 (1953).
- <sup>2)</sup> TREACY, *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 204 (1955).
- <sup>3)</sup> HEYDENBURG und TEMMER, *Phys. Rev.* **104** (1956).
- <sup>4)</sup> RUSSEL, PHILLIPS und REICH, *Phys. Rev.* **104**, 135 (1956).
- <sup>5)</sup> J. A. GIORDMAINE und T. C. WANG, in: *Quantum Electronics*, Columbia University Press, New York 1960.

### **180°-Ablenkmagnet für die Absolutbestimmung von Partikelenergien**

von H. WINKLER und W. ZYCH\*)  
(Physik-Institut der Universität Zürich)

Der hier beschriebene Magnet dient der Absolutmessung von Partikelenergien (hauptsächlich Protonen von 0,5–5 MeV) durch Ablenkung um 180° in einem homogenen Magnetfeld. Wird das Magnetfeld mit magnetischer Kernresonanz gemessen, so ergibt sich die Partikelenergie aus dem Abstand der beiden Spalte bei 0° und 180° sowie der Frequenz der Kerninduktionsprobe direkt in absoluten Einheiten. Ein solcher Magnet muss gute zeitliche Konstanz und Homogenität des Feldes längs der Partikelbahn von mehr als 150 cm besitzen.

Der in Figur 1 im Schnitt gezeigte Magnet erstreckt sich über einen Winkel von 210°, damit die beiden Spalte noch im gut homogenen Feld

---

\*) Fellow of the Ford Foundation, beurlaubt vom Institut für Kernforschung, PAN, Warschau.

liegen. Die Breite der ringförmigen Pole beträgt 140 mm, ihr Abstand 24 mm. Die Polschuhbringe und die Jochringe wurden einzeln als volle Ringe geschmiedet und dann die benötigten Stücke von  $210^\circ$  herausgeschnitten. Die Polflächen und die Trennflächen des Jochs sind geschliffen, wodurch nach dem Zusammenbau der beiden Hälften der Abstand der Pole über die volle Polfläche auf besser als  $\pm 10 \mu$  konstant ist. Das Material ist Stahl ZSH mit einem Kohlenstoffgehalt  $\leq 0,06\%$ .

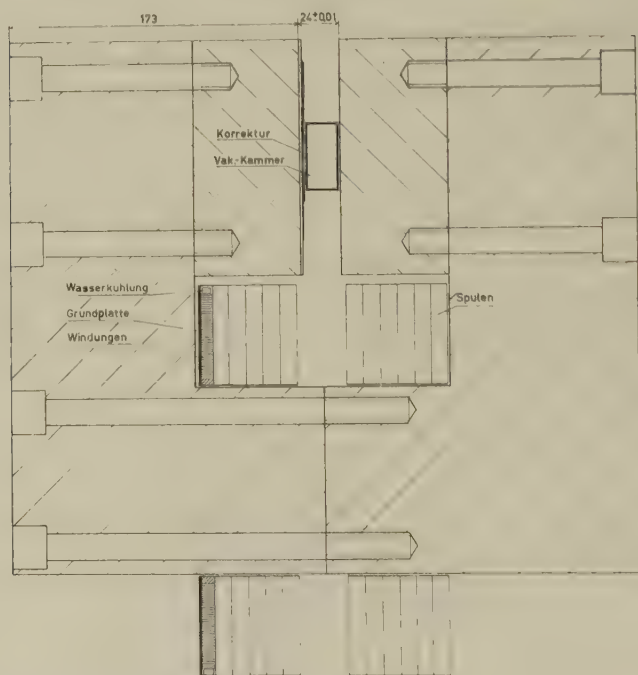


Fig. 1

Schnitt durch den Magneten, maßstäblich

Damit die Pole für die Feldmessung gut zugänglich sind, befinden sich die Spulen über dem Joch. Das Streufeld ist dadurch stark erhöht, jedoch ist die Magnetisierungskurve linear bis 7,5 KG. Die Wicklung besteht aus 12 Einzelspulen mit je 36 Windungen Kupferband  $1,2 \times 7$  mm. Dieses Band ist hochkant stehend auf einer Kupferplatte von 1,5 mm Dicke, die am Rand mit einem Vierkantrohr für Kühlung verlötet ist, mit Araldit vergossen. Bei einer Spulentemperatur von  $35^\circ$  wird eine Stromdichte von  $5 \text{ A/mm}^2$  erreicht.

Das in Figur 2 gezeigte Schema der zeitlichen Stabilisierung des Feldes ist in vielen Teilen ähnlich dem Schema von GARWIN<sup>1)</sup>. Ein fremderregter Gleichstromgenerator (Spannung 20–100 V) dient als Stromquelle von 20 bis 80 A. Als einziges Siebelement folgt ein Kondensator von 5000  $\mu\text{F}$  zur Verminderung des Kollektorrauschens. Die Stabilisierung besorgen 10 parallelgeschaltete Leistungstransistoren 2N 278, deren Kennlinien durch Widerstände am Emitter angeglichen werden. Ein Manganin-Widerstand von 5 m $\Omega$  liegt in Serie mit den Spulen (1,2  $\Omega$  Gesamtwiderstand). Die an ihm entstehende Spannung von max. 400 mV wird mit einer durch ein Potentiometer herabgesetzten Spannung einer 1,5 V-Trockenbatterie verglichen und die Differenz einem Brown-Null-Detektor (Zerhacker-Verstärker) zugeleitet. Dessen Ausgang steuert über ein Siebglied und je 2 Transistoren zur Spannungs- und Stromverstärkung die 10 Transistoren im Hauptstromkreis. Diese Rückkopplung ist bis etwa 1 Hz wirksam. Der Generator hat aber infolge Unsymmetrien im Anker einen Brumm von etwa 2 Volt mit der Grundfrequenz von 25 Hz.

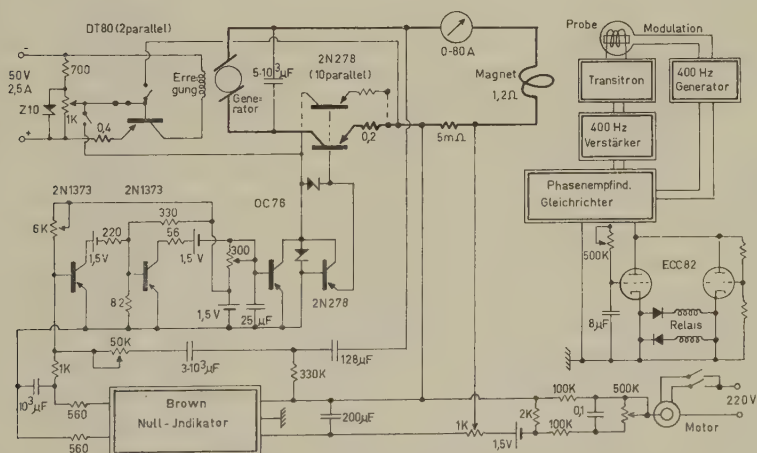


Fig. 2

Schaltung der Stabilisierung. Der eigentliche Magnetstromkreis ist stark gezeichnet

Deshalb wird die volle am Magnet liegende Spannung, die über kurze Zeiten dem Strom proportional ist, über einen Kondensator als Wechselspannungs-Rückkopplungssignal an den Eingang des Transistorverstärkers geführt. Der Widerstand von  $330\text{ K}\Omega$  in diesem Zweig dient nur zur Entlastung des Verstärkereinganges von Fehlerströmen im Kondensator. Die von GARWIN<sup>1)</sup> angegebene Dimensionierung der Wechselspannungs-Rückkopplung führte bei uns zu Regelschwingungen von ca. 2 Hz.



Eine Schwierigkeit bildet die Freihaltung des Einganges des Null-Detektors von 50 Hz-Wechselspannungen. Diese sind synchron mit dem Zerhacker und bringen den Wechselspannungsverstärker des Nulldetektors zur Sättigung, wodurch die Verstärkung sehr stark sinkt. Zu den von GARWIN<sup>1)</sup> angegebenen Massnahmen für das Eingangsfilter des Null-Detektors mussten wir noch einen 200  $\mu$ F-Kondensator am Eingang hinzufügen. Das ganze System ist nur an der Erdbuchse des Nulldetektors, nicht aber am Hauptstromkreis geerdet.

Der 5 m $\Omega$ -Widerstand und die Vergleichsbatterie sind nicht temperaturstabilisiert. Die Langzeitstabilisierung des Feldwertes besorgt ein Kerninduktionssignal mit einer Signalbreite von etwa 200 mG (Probengrösse 3,4 mm  $\varnothing$ , 9 mm lang) in der bekannten Schaltung von PACKARD<sup>2)</sup>. Sobald die mittlere Abweichung vom stabilisierten Feldwert über 1–2 sec etwa  $2 \cdot 10^{-6}$  des Feldwertes erreicht, wird ein Stellmotor eingeschaltet, der über ein zusätzliches Helipot-Potentiometer die Vergleichsspannung von der 1,5-V-Batterie ändern kann. Die erreichte Stabilität ist besser als  $\pm 4 \cdot 10^{-6}$  des Feldwertes. Eine Schreiberaufzeichnung der zeitlichen Stabilität befindet sich in Figur 3. Wegen der Wirkung der Nachlaufsteuerung, die langsame Schwankungen völlig eliminiert, gibt schon eine Aufzeichnung von einigen Minuten ein Bild von der Stabilität.

Die auf einer wassergekühlten Kupferplatte montierten 10 Transistoren 2N 278 sind gegen zu hohe Kollektorspannungen und damit zu hohe Verlustleistungen durch 2 nacheinander eingreifende Zenerdioden geschützt, eine davon in der 2. Stromverstärkerstufe. Die Spannung an diesen Transistoren muss bei allen Strömen immer zwischen 3 und 9 Volt gehalten werden. Zu diesem Zweck wird die Erregung des Generators einem spannungsstabilisierten Netzgerät (50 V, 2,5 A) über 2 parallelgeschaltete Transistoren DT 80 zur Stromregelung entnommen. An der Basis der DT 80 kann von Hand der richtige Erregerstrom für den Generator eingestellt werden. Die Basis kann aber auch auf einfache Weise mit der Kollektorspannung der 2N 278 so gekoppelt werden, dass der Generator an den 10 Transistoren für einen gewählten Magnetstrom stets die richtige Kollektorspannung erzeugt. Auf diese Weise sind Feldänderungen von  $\pm 10\%$  ausschliesslich durch Ändern der Vergleichsspannung von der 1,5-V-Batterie möglich, falls ohne Kerninduktions-Nachlaufsteuerung gearbeitet wird.

Die durch Schleifen der Polschuhe erreichbare Homogenität des Feldes war ungenügend und musste verbessert werden. Obwohl man ein nicht gut homogenes Feld punktweise ausmessen und dann für die Partikelbahn einen Mittelwert berechnen kann, müssen doch zur Vermeidung grösserer Fehler dieses Mittels die Feldabweichungen vom Mittelwert über die ganze Bahn klein sein. Die Kerninduktionsproben zur Feldmessung



sind Zylinder (mit der Achse als Tangente zur Partikelbahn) von 3 mm  $\varnothing$  und 9 mm Länge und können mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5$  mm auf die gewünschte Stelle im Feld gesetzt werden. Nach dem Schleifen der Polschuhe war das Feld entlang der Partikelbahn über eine Breite von  $\pm 2$  cm um diese auf ca.  $3 \times 10^{-4}$  des Feldes konstant, mit Ausnahme eines überall gleichen radialen Gradienten von  $2 \times 10^{-4}$  des Feldes pro cm, der aus der Konstruktion des Magneten stammt. Als Shims verwenden wir Tonbandfolie Typ LGS (Fabrikat BASF), die eine Schicht von  $10 \mu \text{ Fe}_2\text{O}_3$  sehr homogener Dicke besitzt. Eine Schicht davon auf einem Polschuh ändert das Feld bei 3 KG um ca.  $1,3 \times 10^{-4}$  des Feldes. Beim Übereinanderlegen solcher Folien wird zwischen zwei Schichten eine Methode der linearen Interpolation angewandt. In das untere Ende jeder Schicht werden ca. 2 mm breite Zacken eingeschnitten, und zwar so tief, dass die Einschnitte gerade bis zum unteren Ende der nächstfolgenden Schicht (bzw., da auch diese Zacken besitzt, bis zu den Spitzen dieser

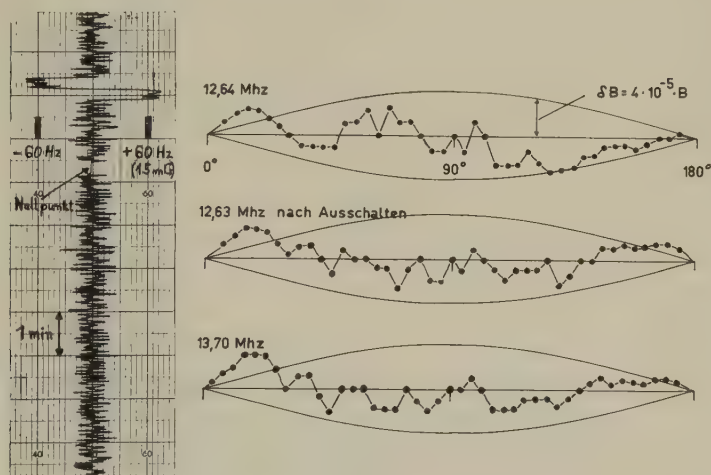


Fig. 3

## Stabilität der Feldwerte

Links eine Schreiberaufzeichnung der zeitlichen Stabilität des Feldes bei 3 kG ( $\nu_{\text{Kernind.}} = 12,6$  Mhz). Die beiden grossen Ausschläge oben sind Eichungen für  $\Delta B/B = 5 \times 10^{-6}$ . Rechts 3 Beispiele für den Feldverlauf entlang der Partikelbahn im homogen gemachten Feld. Da die notwendige Feldkorrektur (nach HARTREE) von der Form

$$\Delta B = \frac{1}{2} \int_0^{180^\circ} \delta B \sin \vartheta \, d\vartheta \quad (\vartheta = 0^\circ \text{ und } 180^\circ: \text{Eingangs- bzw. Ausgangsspalt})$$

ist, wird direkt  $\delta B \sin \vartheta$  entlang der Partikelbahn aufgetragen. Die eingezeichneten sin-Kurven entsprechen einer konstanten Feldabweichung von  $4 \times 10^{-5}$  des Feldes am Ort der Stabilisierprobe.

Zacken) reichen. Der Abstand der Partikelbahn von der Folienlage auf dem Polschuh (ca. 10–12 mm) ist gross gegen die Breite der Zacken, daher findet dort die gewünschte Mittelung statt. Mit den Kerninduktionssignalen der Messprobe, die eine Halbwertsbreite von ca. 200 mG haben, konnte eine Verschlechterung der lokalen Homogenität des Feldes, die sich in einer Signalverbreiterung zeigen müsste, nicht festgestellt werden. Diese Art der Korrektur des Feldes hat den Nachteil, dass sie wegen der stark unterschiedlichen Permeabilität des Magneteisens und der Tonbandfolie für verschiedene Feldstärken einzeln angefertigt werden muss. Eine Korrektur kann nur über einen Bereich von ca.  $\pm 10\%$  des Feldes verwendet werden. Mit dieser Korrektur ist bei 3 kG (entsprechend 1 MeV Protonenenergie) der radiale Gradient über eine Breite von  $\pm 2$  cm um die Partikelbahn kleiner als 25 mG/mm (entsprechend 17 eV/mm). Die Lage der Partikelbahn von max. 0,5 mm Ausdehnung in radialer Richtung ist auf  $\pm 0,5$  mm bekannt. Die noch verbleibenden Inhomogenitäten entlang der Partikelbahn zeigt Figur 3. In dem Mittelteil des Magneten, der zur Hauptsache die Grösse der Ablenkung bestimmt, sind die Abweichungen kleiner als  $\pm 3 \times 10^{-5}$  des Feldes ( $\pm 90$  mG) und erreichen nur in der Nähe der Spalte Werte bis  $\pm 1 \times 10^{-4}$  des Feldes. Aus- und Einschalten des Feldes beeinflusst die Feldverteilung kaum, siehe Figur 3.

#### *Literatur*

- <sup>1)</sup> R. L. GARWIN, D. HUTCHINSON, S. PENMAN und S. SHAPIRO, R. S. I. **30**, 105 (1959).
- <sup>2)</sup> M. T. PACKARD, R. S. I. **19**, 435 (1948).

### **Kernresonanzfluoreszenz an $V^{51}$ und $Cd^{111}$**

VON R. FRAUENFELDER, W. HEER und F. HEINRICH  
(Laboratorium für Kernphysik der ETH, Zürich)

Zur Messung des Kernresonanzfluoreszenzeffektes wird oft von der Dopplerverbreiterung der Emissionslinie infolge erhöhter Quellentemperatur Gebrauch gemacht<sup>1)</sup>. Diese Linienverbreiterung ist eine Folge der thermischen Bewegung der Atome. Zur Berechnung des effektiven Wirkungsquerschnittes  $\sigma_{\text{eff}}$  für Kernresonanzfluoreszenz ist daher die Kenntnis der zugehörigen Geschwindigkeitsverteilungsfunktion nötig. Bei Zugrundelegung einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung lässt sich  $\sigma_{\text{eff}}$  aus der Breit-Wigner-Formel geschlossen berechnen:

$$\sigma_{\text{eff}} = g \frac{h^3 c^2}{8 \pi E_0^3 \tau} \left( \frac{M c^2}{2 \pi k (T_e + T_a)} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_0^2}{2 k (T_e + T_a) M c^2}} \quad (1)$$

$M$  ist die Kernmasse,  $E_0$  die Anregungsenergie des Resonanzniveaus und  $\tau$  dessen partielle Lebensdauer für Gammazerfall.  $g$  ist das Verhältnis der Spinmultiplizitäten des angeregten bzw. des Grundzustandes und  $T_e$  und  $T_a$  die Temperaturen der Quelle bzw. des Absorbers. Für den Fall gasförmiger Quellen und Streusubstanzen ist die Anwendung einer Maxwell-Verteilung sicher gerechtfertigt. LAMB<sup>3)</sup> konnte zeigen, dass unter gewissen Bedingungen  $\sigma_{\text{eff}}$  auch im Falle von Festkörpern durch (1) richtig beschrieben wird, sofern man in (1) die wirklichen Temperaturen  $T$  durch die effektiven Temperaturen  $T^*$  ersetzt, welche mit  $T$  durch (2) verknüpft sind:

$$\frac{T^*}{T} = 3k \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} t^3 \left( \frac{1}{e^t - 1} + \frac{1}{2} \right) dt. \quad (2)$$

$\Theta$  = Debyetemperatur.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch Messung des Kernresonanzfluoreszenzeffektes am 325-keV-Niveau von  $\text{V}^{51}$  und am 340-keV-Niveau von  $\text{Cd}^{111}$  als Funktion der Quelltemperatur die Lebensdauern der entsprechenden Niveaus zu ermitteln. Die Messung erfolgte im Rahmen eines Streuexperimentes in Ringgeometrie. Zur Erzeugung der Kernresonanzfluoreszenz an  $\text{V}^{51}$  wurde die nach dem  $K$ -Einfang von  $\text{Cr}^{51}$  emittierte 325-keV-Gammastrahlung benutzt. Als Quelle dienten 10 g metallisches Chrom bei einer Aktivität von ca. 2 Curie. Dem 340-keV-Übergang in  $\text{Cd}^{111}$  geht ein  $\beta$ -Zerfall von  $\text{Ag}^{111}$  voraus. Die Quelle bestand aus 0,3 g metallischem Silber bei einer Quellstärke von ca. 50 mCurie. Die Quellen konnten in einem elektrischen Strahlungssofen bis zu 1550°C aufgeheizt und die Temperatur pyrometrisch überwacht werden. Die Streukörper –  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Pulver bzw. metallisches Cadmium – befanden sich auf Zimmertemperatur. Die Gammastrahlung wurde mit einem Szintillationszähler registriert, wobei die empfindlich störende Rayleigh- und Comptonstreuung durch Vergleichsmessung an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bzw. an metallischem Silber eliminiert wurde. Die Geometrie des Experimentes und die Absorption im Streukörper wurden durch Analogiemessungen ermittelt. Die Anisotropie der Resonanzstrahlung ist bei  $\text{V}^{51}$  kleiner als 3% und bei  $\text{Cd}^{111}$  kleiner als 0,5%<sup>4) 5)</sup>, wodurch eine Korrelationsmessung überflüssig wird.

Tabelle 1 zeigt die Messwerte für  $\sigma_{\text{eff}}$  als Funktion der Quelltemperatur. Die Lebensdauern wurden durch Anpassung an den theoretischen Temperaturverlauf ermittelt.

Die nach (2) berechnete Differenz ( $T^* - T$ ) beträgt im ungünstigsten Fall 15°C und kann vernachlässigt werden. In Tabelle II sind Messwerte für die Lebensdauern der untersuchten Kernzustände zusammengestellt.

Die Wahrscheinlichkeit für Zerfall des 340-keV-Niveaus von  $\text{Cd}^{111}$  durch innere Konversion oder durch Kaskade über das 247-Niveau be-

trägt nur 4% der totalen Zerfallswahrscheinlichkeit, so dass innerhalb der erreichten Genauigkeit die totale Lebensdauer und die partielle Lebensdauer für Gammazerfall übereinstimmen.

Tabelle I

Isotop	Niveau (keV)	Quellentemperatur $T_e$ (°C)	$\sigma_{\text{eff}}$ gemessen (mb)	Lebensdauer (sec)
$\text{V}^{51}$	325	$1010 \pm 30$	$0,021 \pm 0,011$	$(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$
		$1280 \pm 30$	$0,038 \pm 0,012$	
		$1490 \pm 40$	$0,064 \pm 0,020$	
$\text{Cd}^{111}$	340	$1015 \pm 45$	$3,4 \pm 3,8$	$(9 \pm 2,5) \cdot 10^{-11}$
		$1210 \pm 30$	$16 \pm 11$	
		$1410 \pm 45$	$14 \pm 5$	
		$1550 \pm 30$	$23 \pm 10$	
		$1550 \pm 15$		

Tabelle II  
(KRF = Kernresonanzfluoreszenz)

Isotop	Niveau (keV)	Lebensdauer ( $10^{-11}$ sec)	Autor	Messmethode
$\text{V}^{51}$	325	$10 \pm 3$	SCHOPPER <sup>2)</sup>	KRF-Rückstossmethode
		$19 \pm 6$	SCHOPPER <sup>2)</sup>	KRF-thermische Methode
		28	DEUTSCH <i>et al.</i> <sup>6)</sup>	verzögerte Koinzidenzen
		$31 \pm 8$	DELYAGIN <i>et al.</i> <sup>7)</sup>	KRF-Rückstossmethode
		$27 \pm 5$	eigene Messung	KRF-thermische Methode
$\text{Cd}^{111}$	340	4,1	McGOWAN <i>et al.</i> <sup>4)</sup>	Coulombanregung
		$9 \pm 2,5$	eigene Messung	KRF-thermische Methode

## Literatur

- <sup>1)</sup> K. G. MALMFORS: Resonant Scattering of Gamma-Rays (in K. Siegbahn: Beta and Gamma-Ray Spectroscopy).
- <sup>2)</sup> H. SCHOPPER: Z. Phys. 144, 476 (1956).
- <sup>3)</sup> W. E. LAMB jr.: Phys. Rev. 55, 190 (1939).
- <sup>4)</sup> F. K. MCGOWAN *et al.*: Phys. Rev. 109, 910 (1958).
- <sup>5)</sup> S. JOHANNSEN, Phys. Rev. 79, 896 (1950).
- <sup>6)</sup> FLÜGGE, Handbuch der Physik 42, 83.
- <sup>7)</sup> N. N. DELYAGIN *et al.*: JEPT 36, 1127 (1959).

## Untersuchung der Reaktion $\text{Bi}^{209} (n, \gamma) \text{Bi}^{210}$ mit einer Gamma-Gamma-Koinzidenzmethode

von L. JARCZYK, J. LANG, R. MÜLLER und W. WÖLFELI  
(Laboratorium für Kernphysik, ETH, Zürich)

Die aus radioaktiven Zerfällen und Reaktionen aufgebauten Zyklen lassen vermuten, dass die beim Neutroneneinfang beobachtete  $\gamma$ -Liniengruppe bei 4 MeV nicht direkt in den Grundzustand führt. Zum Nachweis einer allfälligen Kaskade wurde ein Koinzidenzexperiment unternommen und folgende mit der erwähnten Liniengruppe koinzidierende Gamma-linien gefunden:

Energie (keV)	Intensität (%)
117	4
165	7
275	14
396	4
507	4

Der wahrscheinlichste Wert für die Bindungsenergie ist 4,56 MeV. Die Intensitäten zeigen, dass nicht alle Übergänge beobachtet wurden, was möglicherweise durch nicht messbare Linien unter 100 keV und weitere isomere Zustände erklärt werden kann.

Eine ausführliche Arbeit erscheint in der Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik.

## Messung des Neutronenspektrums einer Pu-Be-Quelle

Z. LEWANDOWSKI, P. HUBER und R. WAGNER  
(Physikalisches Institut der Universität Basel)

Das Neutronenspektrum einer Pu-Be-Quelle ist nur wenig bekannt. U. a. liegen die Messungen von STEWART<sup>1)</sup> und BROEK und ANDERSON<sup>2)</sup> vor. Unsere Messung wurde an einer Pu-Be-Quelle durchgeführt, die 9,99 g Pu enthält\*). Das Neutronenspektrum wurde mit Hilfe der Flugzeitmethode bestimmt. Figur 1 zeigt die Anordnung der beiden Photomultiplier und der Pu-Be-Quelle. Die Neutronen werden in einem zylindrischen Szintillator (NE-102) von 28 mm Länge und 25,4 mm Durchmesser gestreut. Die Lichtimpulse der Rückstossprotonen registriert ein 56-AVP-Photomultiplier. Die unter 45° gestreuten Neutronen gelangen in den Szintillator (NE-102 mit 125 mm Durchmesser und 25,4 mm Dicke)

---

\*) Die Quelle wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. O. HUBER vom Physikalischen Institut der Universität Fribourg zur Verfügung gestellt.



des zweiten Photomultipliers (58-AVP). Dieser befindet sich in einem Abstand von 188 cm von dem Streuplastik.

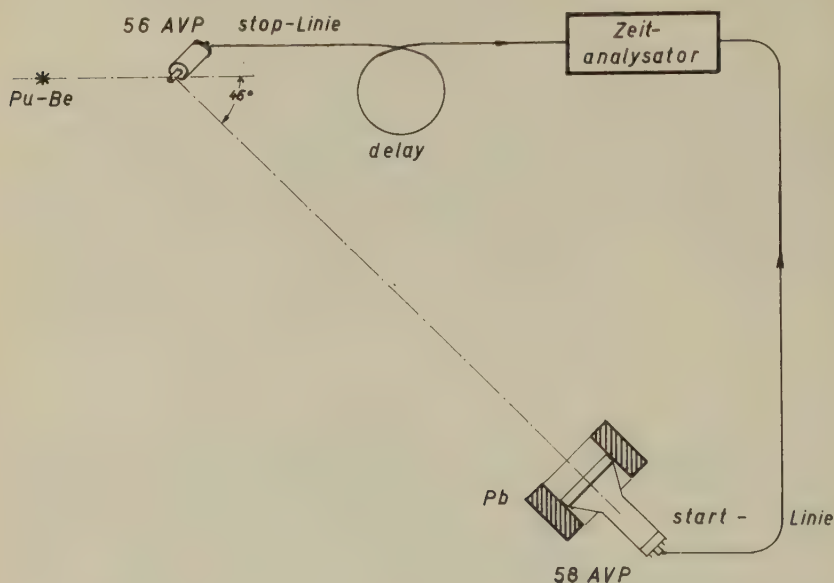


Fig. 1

Messanordnung zur Bestimmung des Energiespektrums der Neutronen einer Pu-Be-Quelle

Mit unserem Zeitanalysator messen wir das Flugzeitspektrum der am ersten Szintillator gestreuten Neutronen. Die Seitenkanal-Pegel lassen nur Protonenenergien oberhalb etwa 350 keV zu. Bei dieser Einstellung erreichten wir eine Halbwertsbreite der Co- $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzlinie von 0,9 ns.

Die Apparatur lief mehrere Tage ununterbrochen und wies sehr gute Konstanz auf. Innerhalb der ersten 6–8 Stunden konnte man eine Verschiebung der  $\gamma$ -Referenzlinie beobachten, die jedoch nach dieser Anwärmzeit nur noch 0,2 Kanäle während 40 Stunden betrug. Die Koinzidenzrate inklusive der zufälligen Koinzidenzen (ca. 20 %) betrug 0,8 pro min.

Figur 2 zeigt das aus dem Flugzeitspektrum errechnete Energie-Spektrum. Der Untergrund ist mit der gestrichelten Linie angedeutet. Die Korrektur für die Ansprechwahrscheinlichkeit der beiden Zähler wurde rechnerisch ermittelt. Das Spektrum weist Maxima für die Neutronenenergien von ca. 9,2, 7,3, und 4,7 MeV auf.

Andeutungen für Maxima sind bei ca. 3,0 und 6,2 MeV vorhanden. Als Vergleich zeigen wir das Spektrum nach BROEK und ANDERSON. Der



Charakter der beiden Spektren ist ähnlich. Allerdings scheint bei uns der niederenergetische Anteil entweder von einer zu groben Korrektur oder durch Absorption in der Quelle und dem Metallmantel verfälscht zu sein.

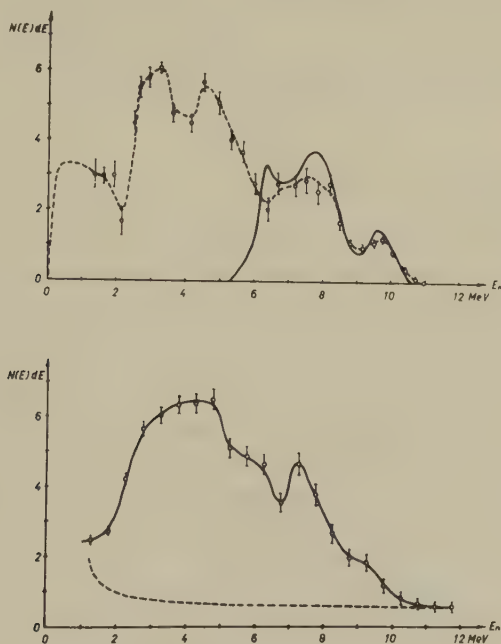


Fig. 2

Neutronenspektrum der Pu-Be-Quelle

Oben: Das Spektrum nach BROEK und ANDERSON. Der Anteil, der vom Übergang zum Grundzustand des  $C^{12}$  herrührt, ist mit voller Linie ausgezogen. Unten: Unsere Messung. Die Ordinate gibt die Neutronenzahl pro Energieintervall in willkürlichen Einheiten an.

Der wahrscheinliche statistische Fehler ist durch die Strichhöhen angegeben. Der wahrscheinliche Fehler in der Energiemessung rührt hauptsächlich von den endlichen Raumwinkeln her. Bis etwa 3 MeV ist er unter 6% und steigt bei 9,3 MeV bis 6,5%. Von 9,3 MeV an wird der Fehler vor allem durch die Kanalbreite des 128-Kanal-Impulsanalysators bestimmt und wächst bei 12 MeV bis zum Wert von 8%.

#### Literatur

- 1) L. STEWART, Phys. Rev. 98, 740 (1955).
- 2) H. W. BROEK und C. E. ANDERSON, Rev. Sci. Instrum. 31, 1063 (1960).
- 3) R. WAGNER, P. HUBER und Z. LEWANDOWSKI, Helv. Phys. Acta 34, 440 (1961).

## Neutronen in Meteoriten

von P. EBERHARDT

(Physikalisches Institut der Universität Bern)

J. GEISS

(Theoretical Division, Goddard Space Flight Center, Silver Spring, Maryland, und  
Physikalisches Institut der Universität Bern)

und H. LUTZ

(Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen)

In Meteoriten werden durch die kosmische Strahlung in hochenergetischen Kernstößen radioaktive und stabile Isotope erzeugt. Aus den relativen und absoluten Häufigkeiten können die Intensität der kosmischen Strahlung längs der Bahn des Meteoriten, die zeitliche und räumliche Konstanz der kosmischen Strahlung und das Strahlungs- oder Aufbruchalter der Meteoriten bestimmt werden. (Für eine zusammenfassende Darstellung siehe z. B. <sup>1)</sup>.) Bei allen Berechnungen wurde dabei bisher angenommen, dass nur höherenergetische Spallationsprozesse eine wesentliche Rolle spielen. Für genaue Diskussionen müssen aber alle möglichen, auch niederenergetische Kernprozesse berücksichtigt werden. Dabei kommen in erster Linie Reaktionen durch langsame Neutronen, die im Meteoriten selbst gebildet und abgebremst worden sind, in Frage. Es ist schon früher vermutet worden, dass der Überschuss von  $A^{36}$ , der in Chondriten gefunden wird, durch den Prozess  $Cl^{35}(n\gamma)Cl^{36}$  erklärt werden könnte<sup>2)</sup>. VAN DILLA *et al.*<sup>3)</sup> haben darauf hingewiesen, dass die Messung von Isotopen, die spezifisch durch den Einfang von langsamen Neutronen produziert werden, zur Abschätzung der präatmosphärischen Grösse des Meteoriten benutzt werden kann.

Wir haben nun die Neutronenflüsse, die zu erwarten sind, berechnet. Die Rechnungen beschränken sich vorläufig auf kugelförmige Meteoriten chondritischer Zusammensetzung. Chondrite sind bei weitem die häufigsten Steinmeteorite und zeigen eine recht einheitliche chemische Zusammensetzung. Der hohe Sauerstoffgehalt (ca. 50 Atomprozent) lässt erwarten, dass sie nicht zu schlechte Moderatoren sind. Für die Quelle der schnellen Neutronen machen wir den Ansatz

$$S = S_0 \cdot \alpha(R) \frac{\sinh \lambda r}{\lambda r} \frac{\lambda R}{\sinh \lambda R} \quad (1)$$

Dieser Ansatz gibt die von SIGNER und NIER<sup>4)</sup> an verschiedenen Eisenmeteoriten gemessene Tiefenverteilung von  $He^4$  bis zu 2 m Radius genügend gut wieder.  $\alpha$  und  $\lambda$  wurden aus diesen Messungen entnommen,

wobei für die Umrechnung von Eisen auf chondritisches Material angenommen ist, dass alle Wirkungsquerschnitte sich wie die geometrischen Wirkungsquerschnitte verhalten.  $S_0$  gibt die Zahl der Neutronen, die in einem beliebig kleinen Chondriten pro  $\text{cm}^3$  und sec gebildet werden. Tabelle 1 gibt die Quellparameter. Für diese Quelle ergibt sich die Lösung der Fermi-Differentialgleichung

$$\Delta q(r, \tau) - \frac{\partial q(r, \tau)}{\partial \tau} = 0 \tag{2}$$

wie folgt

$$q(r, \tau) = 2 S_0 \alpha(R) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{B_n^2}{\lambda^2 + B_n^2} e^{-B_n^2 \tau} \frac{\sin B_n r}{B_n r}, \tag{3}$$

wobei:

$$B_n = \frac{n \pi}{R},$$

und für den thermischen Fluss

$$\Phi_{th}(r) = 2 S_0 \frac{\alpha(R)}{\sum_{a, th}} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{B_n^2 e^{-B_n^2 \tau}}{(\lambda^2 + B_n^2) (B_n^2 L^2 + 1)} \frac{\sin B_n r}{B_n r}, \tag{4}$$

wobei:  $\sum_{a, th}$  = totaler makroskopischer thermischer Absorptions-Wirkungsquerschnitt,  $L$  = thermische Diffusionslänge.

Tabelle 1  
Quellparameter in Gleichung (1) für Quellneutronen

Radius	$\alpha$	$\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
10	1,30	0,000
20	1,44	0,000
30	1,42	0,000
40	1,36	0,000
50	1,26	0,000
75	1,23	0,016
100	1,15	0,019
150	1,05	0,021
200	1,04	0,0217

Hierbei ist die Extrapolationslänge, die ca. 2 cm beträgt, vernachlässigt. Ihre Berücksichtigung erscheint überflüssig angesichts der starken Vereinfachung, die in der Annahme der Kugelgestalt des Meteoriten liegt.

Figur 1 zeigt die Bremsdichte  $q$  am Zentrum des Meteoriten in Abhängigkeit vom Radius  $R$  bei verschiedenen Fermi-Altern  $\tau$ , ohne Berücksichtigung der Absorption von Neutronen, und die Neutronenquellstärke im

Zentrum. Für Radien kleiner als ca. 1 m ist der Zentrumswert identisch mit dem Maximalwert im Meteoriten. Für grössere Radien verschiebt sich das Maximum gegen den Rand. Figur 2 zeigt die radiale Abhängigkeit der Bremsdichte in einem Meteoriten von 2 m und 50 cm Radius (ebenfalls ohne Absorption) und die entsprechenden Neutronenquellstärken. Die tatsächliche Bremsdichte  $\bar{q}(r, \tau)$  ergibt sich zu

$$\bar{q}(\tau) = p(\tau) q(\tau), \quad (5)$$

wobei

$$p(\tau) = e^{-\frac{\Sigma_R(\tau)}{\xi \Sigma_s}} \quad (6)$$

( $\Sigma_R(\tau)$  = Resonanzintegral).

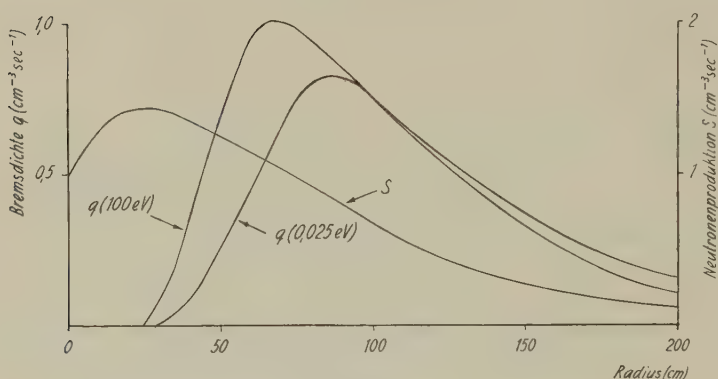


Fig. 1

Bremsdichte  $q$  und Neutronenproduktion  $S$  im Zentrum von Steinmeteoriten für Radien von 0–200 cm. Aufgetragen sind  $q$  für 100 eV und thermische Neutronen, ohne Absorption, mit  $S_0 = 1 \text{ cm}^{-3}\text{sec}^{-1}$ .

Für thermische Energien kann die Resonanzentweichwahrscheinlichkeit  $p$  aus bekannten Daten berechnet werden, da hier die experimentell bestimmten Resonanzintegrale gegeben sind<sup>5)</sup>. Für kleinere Fermi-Alter  $\tau$  sind die Resonanzintegrale nur berechenbar, wenn Mehrgruppenwerte bekannt sind. Tatsächlich sind für die Elemente mit den grössten makroskopischen Absorptionsquerschnitten, Eisen und Nickel, die 30-Gruppenwerte publiziert<sup>5)</sup>. Für diese Elemente setzt sich das Resonanzintegral aus der Absorption  $\sim 1/v$  plus einem Anteil für Energien über etwa 100 eV zusammen. Wir haben nun auch für die anderen Elemente, die zur Resonanzentweichwahrscheinlichkeit  $p$  relativ wenig beitragen, angenommen, dass sich die Absorption für Energien unter 100 eV wie  $1/v$  verhält und dass der Überschuss des Resonanzintegrals von Energien über

100 eV herrührt. Es sei betont, dass Meteoriten sehr wenig schwere Elemente ( $Z > 28$ ) enthalten, so dass diese Annahme wohl eine vernünftige Näherung darstellt. Hiermit können wir die tatsächliche Bremsdichte  $q$  für alle Energien unterhalb 100 eV bestimmen und die Erzeugung bestimmter Isotope berechnen.

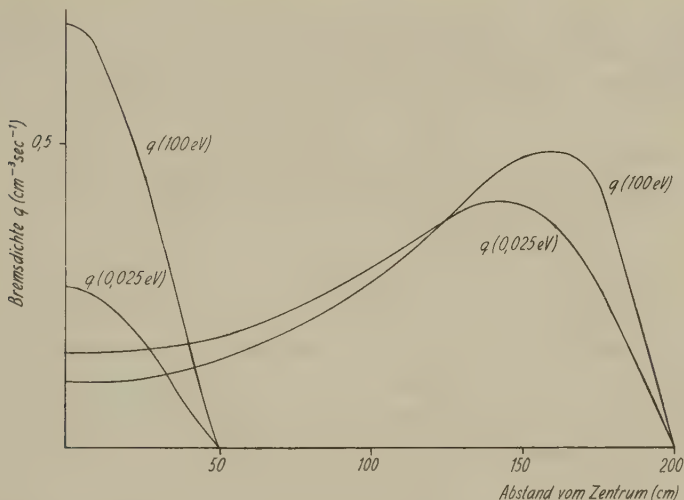


Fig. 2

Radiale Abhängigkeit der Bremsdichte  $q$  in einem Steinmeteoriten von 50 cm und 2 m Radius für 100 eV und thermische Neutronen, ohne Absorption, mit  $S_0 = 1 \text{ cm}^{-3}\text{sec}^{-1}$ .

In Tabelle 2 sind zwei Beispiele angeführt. Es wurde  $S_0 = 0,7 \text{ cm}^{-3}\text{sec}^{-1}$  benutzt. Für die Berechnung der  $\text{Cl}^{36}$ -Aktivität wurde angenommen, dass  $\text{Cl}^{35}$  praktisch nur im  $1/v$ -Gebiet absorbiert. Für die Neutronenabsorption von  $\text{Co}^{59}$  wurde auch  $1/v$ -Absorption im Gebiet unter 100 eV angenommen. Für den verbleibenden Rest des Resonanzintegrals wurde angenommen, dass er ganz von der grossen Resonanz bei 130 eV herrührt.

Die Tabelle zeigt, wie auch Figur 1, die starke Grössenabhängigkeit der Produktion von Isotopen wie  $\text{Cl}^{36}$  und  $\text{Co}^{60}$ . Diese Grössenabhängigkeit ist etwas schwächer beim  $\text{Co}^{60}$ , da der Resonanzeinfang bei kleinerem  $\tau$  geschieht, wobei der Diffusionsverlust nicht so stark ins Gewicht fällt.

Wie Tabelle 2 zeigt, wird in grösseren Meteoriten tatsächlich durch langsame Neutronen soviel  $\text{Cl}^{36}$  produziert, dass die genannten Überschüsse von  $\text{A}^{36}$  in Chondriten, die maximal in der Grössenordnung von einigen  $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$  liegen, erklärt werden könnten. Im Gegensatz zu  $\text{Cl}^{36}$  wird  $\text{Co}^{60}$  nur wenig durch Spallationsprozesse erzeugt, da es schon

über dem Eisen liegt.  $\text{Co}^{60}$ -Konzentrationen in Steinmeteoriten sollten daher sehr stark grössenabhängig sein und bei Radien  $< 20$  cm nur eine schwache Aktivität von einigen dpm/kg, die durch Spallation erzeugt wird, übrig bleiben. Die hier gezeigten Grössenabhängigkeiten sind weit

Tabelle 2

Berechnete, durch  $(n, \gamma)$ -Reaktion in Chondriten im Zentrum induzierte  $\text{Co}^{60}$ - und  $\text{Cl}^{36}$ -Aktivitäten und  $\text{A}^{36}$ -Gehalt (für  $22 \cdot 10^6$  a Strahlungsalter). Co-Gehalt 700 ppm, Cl-Gehalt 300 ppm. Speziell der Chlorgehalt ist nicht gut bekannt und könnte sehr stark schwanken.

Radius	$\text{Co}^{60}$ dpm/kg	$\text{Cl}^{36}$ dpm/kg	$\text{A}^{36}$ $10^{-8}$ ccSTP/g
40 cm	56	10	0,44
100 cm	208	59	2,5

stärker und verlaufen in entgegengesetzter Richtung als die der Spallationprodukte, so dass die Konzentration von Isotopen, die vorwiegend durch langsame Neutronen erzeugt werden, ein sehr empfindlicher Massstab für die präatmosphärische Grösse des Meteoriten ist. Dieser Effekt gestattet es auch zu entscheiden, ob die Strahlungsalter durch space-Erosion oder durch einmaligen, grösseren Aufbruch bestimmt sind.

#### *Literatur*

- <sup>1)</sup> P. EBERHARDT und J. GEISS, Proceedings of the Varenna conference on nuclear geology (september 1960).
- <sup>2)</sup> J. GEISS, *Chimia* 11, 349 (1957).
- <sup>3)</sup> M. A. VAN DILLA, J. R. ARNOLD und E. C. ANDERSON, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 20, 115 (1960).
- <sup>4)</sup> P. SIGNER und A. O. NIER, *J. Geophys. Res.* 65, 2947 (1960).
- <sup>5)</sup> Reactor physics constants ANL-5800 (1958).

### **Diffusion de diffraction des Protons de 24 BeV à très petits angles**

par G. B. CVIJANOVICH

(Physikalisches Institut der Universität Bern)

Ces expériences ont été faites au CERN. Le faisceau utilisé était celui que le groupe de Berne avait proposé et que le groupe du Professeur COCCONI du CERN avait développé et mis au point.



Trois expériences ont été réalisées. La première prenant l'émulsion même comme diffuseur, les deux autres du polyéthylène, du graphite et du plomb comme seconde cible. Dans les deux dernières expériences les plaques d'émulsion furent exposées perpendiculairement à l'axe du faisceau.

L'angle du faisceau sortant de la chambre à vide du P. S. était de 20 mR. Après le passage à travers le mur de protection, le faisceau a été analysé par un aimant. Le faisceau ainsi défini traversait deux collimateurs dont le dernier avait 2 m de long et une ouverture de  $2 \times 2$  mm.

L'intensité totale des expositions a été de  $1,78 \times 10^7$  protons/cm<sup>2</sup>. Les plaques d'émulsion nucléaires ont été analysées avec un microscope de  $53,5 \times 10$ . La distribution des traces traversant l'émulsion a été mesurée autour de l'axe du faisceau. Seules les traces comprises entre 0° et 6° de diffusion ont été comptées.

L'analyse des données expérimentales a permis de conclure que le modèle optique du proton comme simple disque absorbant n'est pas satisfaisant. Nous avons dû modifier ce modèle en adaptant un anneau extérieur absorbant, c'est-à-dire un modèle de proton à «noyau dur» entouré d'une couche absorbante.

Les paramètres  $p = 0,4f$  pour le «noyau dur» et  $R = 0,8f$  pour le rayon du proton ont permis de faire un ajustement, satisfaisant entre les courbes théoriques et expérimentales.

Comme autre possibilité d'interprétation des résultats expérimentaux, nous avons utilisé la méthode de Bethe conçue pour l'analyse de diffusion élastique sur les noyaux de carbone. Cette méthode a donné un résultat inattendu: la partie réelle de l'amplitude de diffusion nucléaire  $\text{Re } f(0)$  n'est pas négligeable par rapport à la partie imaginaire  $\text{Im } f(0)$ . Les données expérimentales donnent en effet les valeurs suivantes:  $\text{Re } f(0) = 2,7f$  et  $\text{Im } f(0) = 7,8f$ .

Dans la méthode décrite ci-dessus un facteur de forme gaussien a été adopté. L'étude de distribution des traces à gauche et à droite de l'axe du faisceau a montré qu'il existe une asymétrie due probablement à la polarisation du faisceau à très petits angles et provoquée par la diffusion sur les bords du collimateur.

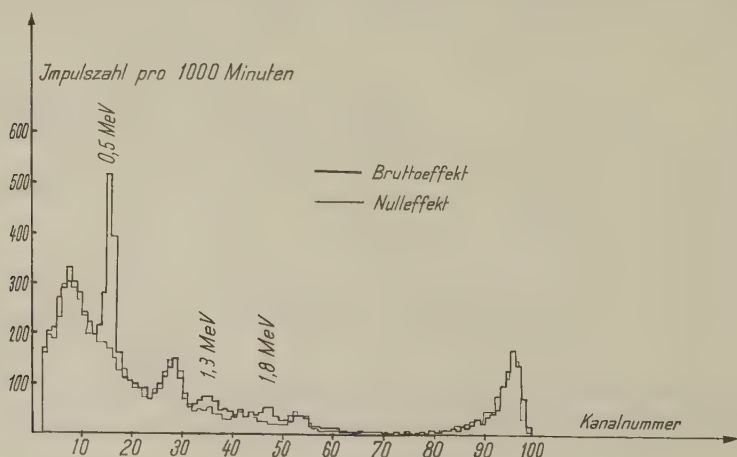
Nous voudrions remercier ici M. le Prof. HOUTERMANS pour le vif intérêt, qu'il nous a montré, ainsi qu'à M. le Prof. COCCONI du CERN et Messieurs WINZELER, KOCH et NICOLIC. Nos remerciements vont aussi à la Fondation Nationale Suisse de la Recherche Scientifique grâce à laquelle nous avons pu entreprendre ce travail. L'aide du groupe d'émulsion du CERN nous a grandement aidé.

# **$\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessung zur zerstörungsfreien Messung des Gehaltes von Meteoriten an Positronenstrahlern und $\gamma$ -aktiven Isotopen**

von CHR. GFELLER, F. G. HOUTERMANS, H. OESCHGER und U. SCHWARZ  
(Physikalisches Institut der Universität Bern)

E. ANDERS<sup>1)</sup> hat mittels einer Koinzidenzanordnung von zwei NaJ(Tl)-Kristallen die Vernichtungsstrahlung zum Nachweis von Positionsstrahlern in Meteoriten benützt, die durch Spallation in Folge der Einwirkung der kosmischen Strahlung erzeugt worden sind.

Eine ähnliche Anordnung, bestehend aus zwei  $4 \times 4$  inch NaJ(Tl)-Kristallen, wurde zur zerstörungsfreien Messung der Positronenstrahler zweier Chondrite (Kandahar, Afghanistan, Fall: Nov. 1959 und Utzenstorf, Kt. Bern, Fall: August 1928) benützt. Gemessen wurde das Impulshöhenspektrum der Impulse des ersten Kristalls mittels eines 100-Kanal-Impulshöhenanalysators (Typ Marshall) in Koinzidenz mit denjenigen Impulsen des zweiten Kristalls, die einer Energie von 0,51 MeV entsprechen. Die Figur zeigt das Spektrum des Untergrundes mit einem noch nicht identifizierten Maximum bei ca. 1 MeV als dünn ausgezogene Linie. In der gleichen Figur zeigt die dick ausgezogene Linie das Spektrum, das mit einer Probe von 200 g des Meteoriten Kandahar erhalten wurde. In diesem Spektrum ist ein deutliches Maximum bei 0,5 MeV sichtbar, das durch die Vernichtungsquanten erzeugt wird, falls alle Energie im Kristall abgegeben wird. Zu diesem Maximum tragen alle in der Probe enthaltenen Positronenstrahler bei. In Steinmeteoriten kommen vor allem  $\text{Na}^{22}$  ( $T = 2,6$  a) und  $\text{Al}^{26}$  ( $T = 8 \cdot 10^5$  a) in Frage. Bei dem Zerfall des  $\text{Na}^{22}$  wird auch noch ein  $\gamma$ -Quant von 1,28 MeV (Emissionswahrscheinlichkeit 99%)



emittiert, bei  $\text{Al}^{26}$  ein  $\gamma$ -Quant von 1,83 MeV (Emissionswahrscheinlichkeit 96 %). Man erwartet daher für  $\text{Na}^{22}$  auch eine Linie bei 1,28 MeV und bei  $\text{Al}^{26}$  bei 1,83 MeV, falls das Annihilationsquant nicht nachgewiesen wird, wohl aber das gleichzeitig emittierte  $\gamma$ -Quant. Ferner sollte ein der Summe der Energien von Annihilationsquant und  $\gamma$ -Quant (1,79 MeV für  $\text{Na}^{22}$ , 2,34 MeV für  $\text{Al}^{26}$ ) entsprechendes Maximum gefunden werden, wenn Annihilationsquant und  $\gamma$ -Quant ihre gesamte Energie im Kristall verlieren. Die Figur zeigt in der Tat Maxima bei 1,3 und 1,8 MeV, so wie ein angedeutetes Maximum bei 2,3 MeV. Das Maximum bei 1,8 MeV enthält Beiträge von  $\text{Na}^{22}$  und  $\text{Al}^{26}$ , die nicht aufgelöst erscheinen.

Tabelle 1 gibt die mit künstlichen Präparaten kleinen Volumens erhaltene Empfindlichkeit der Apparatur, weiter den Nulleffekt in den entsprechenden Kanälen sowie den mit 200 g des Meteoriten Kandahar erhaltenen Nettoeffekt. Die Nachweisempfindlichkeit für Annihilations-, bzw.  $\gamma$ -Annihilationskoinzidenzen nimmt naturgemäss stark mit dem Abstand der Probe vom Zentrum ab. Über diese Messungen und die Kalibration mit ausgedehnten Proben mit einem Aliquot des Meteoriten gleicher Form, versetzt mit künstlich erzeugten radioaktiven Substanzen, wird an anderer Stelle berichtet werden. Die hier gegebene provisorische Eichung benutzt die gegebene Radialabhängigkeit zur Integration über die Dimensionen der Probe unter rechnerischer Berücksichtigung der Absorption.

Tabelle 1

Linie in MeV	Empfindlichkeit für $\text{Na}^{22}$	Nulleffekt	Nettoeffekt pro 200 g Steinmeteorit (Kandahar)
0,51	3,4 %	0,5 cpm	0,45 cpm
1,28	0,4 %	0,14 cpm	0,06 cpm
1,79	0,26 %	0,36 cpm	0,04 cpm*)
*) Mit Beitrag von $\text{Al}^{26}$ .			

Tabelle 2 gibt die so erhaltene Zahl von Zerfällen von  $\text{Na}^{22}$  und  $\text{Al}^{26}$  (auf Fallzeit korrigiert) in Zerfällen pro Minute und kg Meteorit. In einer ebenfalls gemessenen Probe des Meteoriten Utzensdorf von 100 g darf angenommen werden, dass die  $\text{Na}^{22}$ -Aktivität praktisch vollständig abgeklungen ist, so dass die vorhandene Aktivität ausschliesslich dem  $\text{Al}^{26}$  zugeschrieben werden darf. Eine Aktivität von  $\text{Sc}^{44}$ , einem Folgeprodukt des  $\text{Ti}^{44}$ , darf in beiden Meteoriten als vernachlässigbar klein angenommen werden, da der Gehalt an Elementen schwerer als Si sehr klein ist. Die bisherigen Messungen sind in einer relativ dünnen Abschirmung von ca. 10 cm

Pb durchgeführt worden. Daher musste mit einem verhältnismässig hohen Untergrund gearbeitet werden. Zudem besteht eine gewisse Unsicherheit in der Eichung, so dass den oben angegebenen Werten nur eine Genauigkeit von etwa 30% zugeschrieben werden darf.

Tabelle 2  
Erste Ergebnisse

Meteorit und Falldatum	Isotop	Aktivität dpm pro 1 kg Meteorit korr. auf Falldatum
Kandahar Nov. 59	Na <sup>22</sup>	100
	Al <sup>26</sup>	75
Utzensdorf Aug. 28	Al <sup>26</sup>	70

Zur Interpretation solcher Messungen hinsichtlich der Intensität und des Energiespektrums der kosmischen Strahlung längs der Bahn der Meteoriten, muss die Verteilungsfunktion der durch Spallationsprozesse erzeugten Nuklide bekannt sein. Diese wird üblicherweise nach RUDSTAM<sup>2)</sup> durch folgende empirische Beziehung mit guter Genauigkeit abgeschätzt:

$$\sigma(A, Z) = \exp[PA - Q - R(Z - SA)^2].$$

Dabei bedeutet:

$\sigma(A, S)$  = Wirkungsquerschnitt in mbarn für die Produktion eines Isotops mit Masse  $A$  und Ladung  $Z$ .

$P, Q, R, S$  = Konstante bei gegebener Primärenergie  $E_0$  der einfallenden Teilchen und Masse  $A_0$  des Targetmaterials.

RUDSTAM zeigte auch, dass  $P$  sehr stark von der Primärenergie  $E_0$  abhängt.

Es wurde nun versucht, eine Formel zu finden, in der die  $E_0$ - und  $A_0$ -Abhängigkeit explizit enthalten ist, in Anlehnung an Ergebnisse, die nach der Monte-Carlo-Methode erhalten worden waren<sup>3)</sup>. Dabei zeigte es sich, dass sich die Wirkungsquerschnitte der Spallation durch folgende Beziehung berechnen lassen:

$$\sigma(A, A_0, E_0) = \sigma_0 A_0^{2/3} \cdot \phi \cdot e^{-\phi(A_0 - A)}$$

mit

$$\phi = c_1 E_0^{-2/3} \frac{1}{1 + c_2 A_0},$$

wobei:  $\sigma(H, A_0, E_0)$  = Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung der Summe der Isobare der Masse  $A$  aus einem Targetkern der Masse  $A_0$  bei einer Primärenergie  $E_0$ .

$c_1, c_2$  = Konstanten

Der Gültigkeitsbereich dieser Formel ist beschränkt auf den Energiebereich  $0,3 \leq E_0 \leq 6$  BeV. Weiter muss berücksichtigt werden, dass bei Nukliden mit kleinem  $A$  der Anteil der Fragmente denjenigen der Restkerne, für welche diese Formel Gültigkeit hat, überwiegt. Auch können bei Nukliden mit einer von  $A_0$  wenig verschiedenen Masse grössere Abweichungen von der gegebenen Beziehung auftreten.

Diese Formel stimmt hinsichtlich der Energieabhängigkeit gut mit der von HONDA und LAL erhaltenen Formel<sup>4)</sup> überein. Eine ausführliche Publikation, die die Herleitung und den Vergleich unserer Formel mit Daten an mit künstlich beschleunigten Teilchen bestrahlten Targets enthält mit der Anwendung auf Meteoriten unter Berücksichtigung des Energiespektrums der kosmischen Strahlung, wird an anderer Stelle erscheinen<sup>5)</sup>.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit danken wir der Kommission für Atomwissenschaft des Schweizerischen Nationalfonds. Ferner möchten wir für die Überlassung je einer Probe des Meteoriten Kandahar den Herren H. P. HUNGER und Dr. M. GRÜNENFELDER, Zürich, und einer Probe des Meteoriten Utzensdorf den Herren Dr. W. KÜENZI und Dr. H. ADRIAN unseren Dank aussprechen.

#### *Literatur*

- <sup>1)</sup> ANDERS, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **19**, 53 (1960).
- <sup>2)</sup> RUDSTAM, Diss., Uppsala (1956).
- <sup>3)</sup> METROPOLIS, BIVINS und STORM, *Phys. Rev.* **110**, 204 (1958); DOSTROVSKY, RABINOWITZ und BIVINS, *Phys. Rev.* **111**, 1659 (1958).
- <sup>4)</sup> HONDA und LAL, *Phys. Rev.* **118**, 1623 (1960).
- <sup>5)</sup> SCHWARZ und OESCHGER, in Vorbereitung.

### **Strahlungsalter von Chondriten**

von J. GEISS und H. OESCHGER

(Physikalisches Institut der Universität Bern)

und P. SIGNER

(School of Physics, University of Minnesota, Minneapolis, Minn./USA)

Die Strahlungsalter nach der  $\text{He}^3/\text{H}^3$ -Methode und die  $\text{He}^4$ - und  $A/K$ -Alter wurden in einigen Chondriten bestimmt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Alter wurden unter der Voraussetzung gleicher  $\text{H}^3$ - und  $\text{He}^3$ -Produktion, einem  $K$ -Gehalt von  $0,085\%$ <sup>1) 2)</sup>, einem



U-Gehalt von  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ g/g}^3$ ) und einem Verhältnis  $\text{Th/U} = 3,6^4$ ) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammen mit früheren Resultaten und Ergebnissen von GOEBEL u.a.<sup>5) 6)</sup> aufgeführt.

Tabelle 1  
Tritium- und Edelgasisotope in einigen Chondriten

	$\text{H}^3\text{dpm/g}$	$\text{He}^3 \times 10^8 \text{ cm}^3/\text{g}$	$\text{He}^4$	$\text{Ar}^{40}$
Benton . . . . .	0,62	$48,5 \pm 1,0$	$1220 \pm 40$	$4450 \pm 250$
Kandahar . . . . .	0,48	41	1150	6200
Mezel . . . . .	0,42	$7,8 \pm 0,1$	$340 \pm 10$	$2750 \pm 150$
Ramsdorf . . . . .	—	$6,55 \pm 0,15$	$145 \pm 6$	$160 \pm 20$

In der Figur haben wir zwei Gruppen von Meteoriten unterschieden, solche mit hohen und solche mit niedrigen  $\text{He}^4$ - und  $A/K$ -Altern. Die erste Gruppe gibt ein einheitliches Strahlungsalter von  $22 \pm 2 \text{ m.a.}$  Dies kann am besten gedeutet werden durch einen Kollisionsprozess vor  $22 \text{ m.a.}^*)$ , bei dem viele der auf die Erde fallenden chondritischen Meteorite erzeugt wurden.

Tabelle 2  
 $\text{He}^3/\text{H}^3$  Strahlungsalter von Chondriten

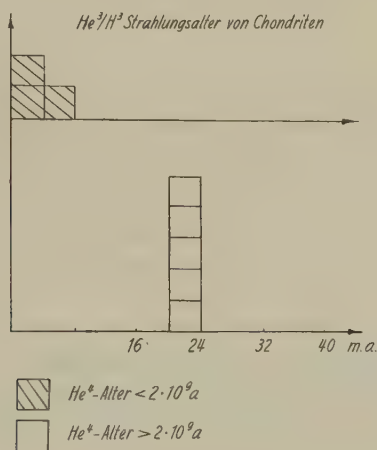
	Falljahr	$\text{He}^3/\text{H}^3$ m. a.	$\text{He}^4$ m. a.	$A/K$ m. a.
Monte das Fortes <sup>7)</sup> . . .	1950	23,6	4000	—
Elenovka <sup>7) 8)</sup> . . . . .	1951	23,6	4100	4000
Breitscheid <sup>5) 9) 10) 11)</sup> . .	1956	22,1	2600	3300
Benton . . . . .	1949	20,0	3600	3800
Kandahar . . . . .	1959	21,8	3500	4300
Mezel . . . . .	1949	4,7	1300	3100
Ramsdorf <sup>6)</sup> . . . . .	1958	3,4	400	370
Kunashak <sup>7) 8)</sup> . . . . .	1949	2,8	400	700

Da die Chondrite 80% der Meteoritenfälle ausmachen, bedeutet dies, dass ein sehr wesentlicher Teil der heute fallenden Meteorite aus diesem Kollisionsprozess stammen. Es sei darauf hingewiesen, dass vor dem genannten Zeitpunkt die relativen Fallhäufigkeiten der verschiedenen Meteoritentypen sehr viel anders gewesen sein müssen als heute. Dies muss bei

\*) Der numerische Wert des Alters dieses Ereignisses kann noch ändern, falls sich erweisen sollte, dass das Produktionsverhältnis  $\text{He}^3/\text{H}^3$  nicht gleich  $1/1$  ist.



der Diskussion der kosmischen Häufigkeiten der Elemente beachtet werden. Aus der Figur sieht man eine auffällige Korrelation zwischen den Strahlungsaltern und den radioaktiven Edelgasaltern, die a priori nichts miteinander zu tun haben. Diese Erscheinung kann vielleicht durch Edelgasverluste erklärt werden, indem die Meteoriten nach dem Aufbruchprozess aus dem Asteroidgürtel herausgeworfen wurden und danach diejenigen mit kleinen radioaktiven Altern und Strahlungsaltern besonders kleine Periheldistanzen erhielten. GOLES u.a.<sup>12)</sup> haben schon früher darauf hingewiesen, dass Edelgasverluste hauptsächlich nach dem Aufbruch eine Rolle spielen sollten. Es ist also noch nicht auszuschliessen, dass nicht ein Teil der Meteoriten in der Figur, die kleinere Strahlungsalter zeigen, nicht doch dem genannten Kollisionsprozess entstammen. Wir sind dabei, diese Frage durch Untersuchung von festen Spallationsprodukten näher zu untersuchen.



Die hier diskutierten Resultate wurden bereits an anderer Stelle gegeben<sup>13)</sup>.

#### *Literatur*

- 1) G. EDWARDS und H. C. UREY, *Geochim. Cosmochim. Acta* 7, 154 (1957).
- 2) J. GEISS und D. C. HESS, *Astrophys. J.* 127, 224 (1958).
- 3) H. HAMAGUCHI, G. W. REED und A. TURKEVICH, *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, 337 (1957).
- 4) G. L. BATE, J. R. HUIZENGA, and H. A. POTRATZ, *Geochim. Cosmochim. Acta* 8, 171 (1959).
- 5) K. GOEBEL und P. SCHMIDLIN, *Geochim. Cosmochim. Acta* 17, 342 (1959).
- 6) K. GOEBEL, P. SCHMIDLIN und J. ZÄHRINGER, *Z. Naturforschung* 14a, 996 (1959).
- 7) J. GEISS, B. HIRT und H. OESCHGER, *Helv. Phys. Acta* 33, 590 (1960).
- 8) E. K. GERLING and K. G. RIK, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 107, 433 (1955).

- <sup>9)</sup> H. KÖNIG, H. WÄNKE und K. I. MAYNE, *Geochim. Cosmochim. Acta* **17**, 339 (1959).  
<sup>10)</sup> K. H. EBERT, F. HERNEGGER, H. KÖNIG und H. WÄNKE, *Geochim. Cosmochim. Acta* **17**, 349 (1959).  
<sup>11)</sup> H. KÖNIG und H. WÄNKE, *Geochim. Cosmochim. Acta* **17**, 350 (1959).  
<sup>12)</sup> G. G. GOLES, R. A. FISH und E. ANDERS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **19**, 177 (1960).  
<sup>13)</sup> J. GEISS, H. OESCHGER und P. SIGNER, *Z. Naturforschung* **15a**, 1016 (1960).

## Die $\gamma$ -Strahlung der $\text{Li}^7(p)\text{Be}^8$ -Reaktion bei der 441-keV-Resonanz

von V. MEYER, H. MÜLLER, H. STAUB und R. ZURMÜHLE  
 (Physikalisches Institut der Universität, Zürich)

## Spectres de positrons dans les désintégrations



par J. H. BRUNNER, R. LOMBARD, C. F. PERDRISAT  
 (Lab. Phys. des Hautes Energies, E.P.F. Zurich)

et H. J. LEISI

(Physics Department of the University of Pennsylvania, Philadelphia USA)

Dans le cadre d'une étude des transitions nucléaires avec émission de positrons monoénergétiques<sup>1) 2)</sup>, nous avons mesuré les spectres de positrons des désintégrations des noyaux  $\text{Bi}^{205}$  et  $\text{Bi}^{206}$ . Ces spectres apparaissent essentiellement comme superpositions de différents continus: désintégration  $\beta^+$  parallèle à la capture électronique, spectres de paires internes, enfin spectres de paires externes.

Nous avons utilisé deux sources préparées par des réactions du type  $\text{Pb}(d, x n)\text{Bi}$ ; les irradiations ont été faites avec le cyclotron de Birmingham.

Source A: énergie des deutérons 14 MeV; environ 19 mC  $\text{Bi}^{206}$  et 0,21 mC  $\text{Bi}^{205}$ .

Source B: énergie des deutérons 20 MeV; environ 13 mC  $\text{Bi}^{206}$  et 2,0 mC  $\text{Bi}^{205}$ .

Nous disposons d'un spectromètre à lentille magnétique muni d'un séparateur  $e^+ - e^-$ ; ce spectromètre ainsi que la technique de mesure ont été décrits ailleurs<sup>2)</sup>. La résolution était sensiblement la même pour les deux sources, soit 1,4%.

*Analyse des spectres résultants*

Le coefficient de conversion par formation de paires internes, ainsi que la forme de la répartition des positrons de paires ont été calculés par différents auteurs utilisant diverses approximations. Les calculs les plus exacts sont ceux de JAEGER et HULME<sup>3)</sup> qui utilisent les fonctions d'ondes solutions de l'équation de DIRAC, mais ne tiennent compte ni de la dimension finie du noyau ni des effets d'écran. Ces auteurs ont calculé pour  $Z = 84$  et des transitions E1 et E2, quatre points de la répartition pour  $k = 3$  ( $= \hbar\nu/mc^2$ ) et ont déterminé le coefficient total en intégrant la courbe ainsi définie.

Pour les transitions M1 il n'existe que les calculs de ROSE<sup>4)</sup>; ROSE utilise l'approximation de BORN et ses résultats sont valables pour  $Z \approx 0$ . Nous avons extrapolé ces valeurs à  $Z = 84$  en supposant la dépendance en  $Z$  identique pour M1 que pour E1; ceci est justifiable par la faible dépendance en  $Z$  de la formation de paires internes. Les valeurs utilisées pour cette extrapolation sont:

E1:  $Z = 0$  et  $Z = 84$ , valeurs de JAEGER et HULME, calcul dit «exact».

M1:  $Z = 0$ , calcul de ROSE, avec approximation de BORN.

A partir de ces valeurs, nous avons calculé les courbes de la figure qui représentent  $\alpha_\pi/\alpha_k$ , soit le nombre de paires internes par électron  $K$  de conversion interne, en fonction de l'énergie de la transition. Pour  $\alpha_k$ , le coefficient de conversion interne, nous avons utilisé les valeurs calculées par SLIV et BAND<sup>5)</sup>.

Pour les raisons énumérées ci-dessus, les résultats de JAEGER et HULME ne sauraient être très précis. Nous avons supposé que notre résultat pour la transition de 1720 keV (voir tableau), pour laquelle l'erreur est de l'ordre de 5%, nous définissait une courbe pour E1 et  $Z = 82$  plus proche de la réalité (voir fig.). L'allure de la courbe est admise identique à celle de JAEGER et HULME.

Remarquons que le quotient  $\alpha_\pi/\alpha_k$  est très sensible à la multipolarité de la transition. En effet, pour tout  $Z$  et toute énergie:

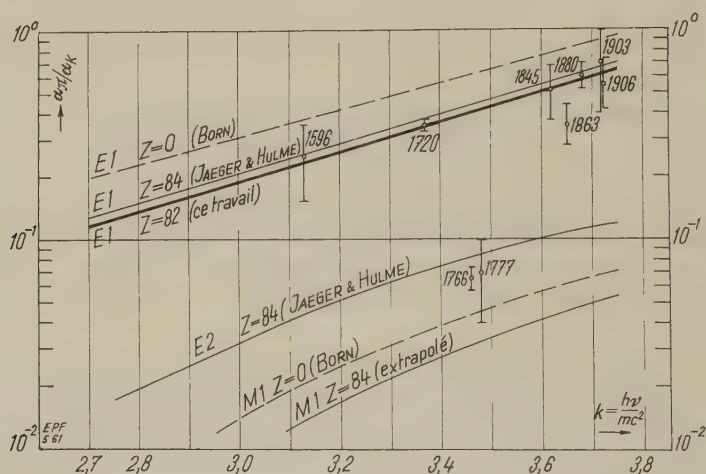
$$\alpha_\pi(\text{E } 1) > \alpha_\pi(\text{E } 2) > \alpha_\pi(\text{M } 1) \quad \text{d'une part, et}$$

$$\alpha_k(\text{E } 1) < \alpha_k(\text{E } 2) < \alpha_k(\text{M } 1) \quad \text{d'où}$$

$$\alpha_\pi/\alpha_k(\text{E } 1) \gg \alpha_\pi/\alpha_k(\text{E } 2) \gg \alpha_\pi/\alpha_k(\text{M } 1) .$$

Bien que les valeurs théoriques de  $\alpha_\pi$  soient certainement moins précises que celles de  $\alpha_k$ , la détermination de  $\alpha_\pi/\alpha_k$  permet une assignation de la multipolarité appréciablement plus sensible que la mesure absolue de  $\alpha_k$ , utilisée par exemple par STOCKENDAL<sup>6)</sup> et SCHMORAK *et al.*<sup>7)</sup>.

Expérimentalement nous mesurons d'une part le spectre de positrons émis par chacune des sources en fonctions de l'impulsion, d'autre part un certain nombre de lignes de conversion de transitions caractéristiques de chaque isotope. Connaissant les durées de vie de chacun de ceux-ci, nous calculons le nombre de positrons appartenant à un isotope donné, en fonction de l'impulsion, et par électron  $K$  de conversion d'une transition caractéristique de cet isotope. Après soustraction des continus  $\beta^+$  si nécessaire, et identification des spectres de paires des différentes transitions, nous calculons le nombre de positrons de paires par électron  $K$  pour chaque transition. Nous utilisons à cette fin les intensités relatives des différentes lignes de conversion (soit les mesures de ALBURGER et PRYCE<sup>5)</sup> pour  $\text{Bi}^{206}$ , et STOCKENDAL *et al.*<sup>6)</sup> et SCHMORAK *et al.*<sup>7)</sup> pour  $\text{Bi}^{205}$ ).



Formation de paires internes dans  $\text{Bi}^{205}$  et  $\text{Bi}^{206}$

Nos résultats pour 5 transitions dans  $\text{Bi}^{206}$  et 4 transitions dans  $\text{Bi}^{205}$  sont représentés sur la figure.

### Résultats

A. *Durées de vie.* Les durées de vie de  $\text{Bi}^{205}$  et  $\text{Bi}^{206}$  n'étaient pas connues avec une précision suffisante pour que nous puissions utiliser la technique d'analyse décrite ci-dessus. Nous les avons remesurées en suivant la décroissance de lignes de conversion pendant un grand nombre de durées de vie. Cette méthode permet de considérer chaque point mesuré sur la

répartition d'une ligne de conversion donnée comme une mesure de durée de vie. Nous avons trouvé:

$$\text{Bi}^{205}: T_{1/2} = 15,31 \pm 0,04 \text{ jours},$$

$$\text{Bi}^{206}: T_{1/2} = 6,243 \pm 0,003 \text{ jours}.$$

B. *Positrons dans Bi*<sup>205</sup>. Un continu  $\beta^+$  a été mesuré par SCHMORAK<sup>7)</sup>. Nous avons soustrait du spectre résultant des mesures A et B un continu dont nous avons modifié l'énergie limite et l'intensité totale par approximations successives. La forme des spectres de paires restants est correcte lorsque le  $\beta^+$  a les caractéristiques suivantes:

énergie limite:  $955 \pm 25 \text{ keV}$  (erreur due essentiellement à l'indétermination actuelle de l'étalonnage pour positrons<sup>9)</sup>),

forme: suppose la transition «autorisée»; effectue les corrections d'«écran»,

intensité intégrée:  $1,07 \pm 0,10 \quad \beta^+/e_k^-$  (1766).

En utilisant l'intensité relative  $e_k^-$  (1766)/ $e_k^-$  (703) = 0,34 donnée par STOCKENDAL<sup>6)</sup>, le coefficient de conversion  $\alpha_k$  (703, E2) calculé par SLIV<sup>8)</sup>, enfin en supposant avec SCHMORAK<sup>7)</sup> qu'il y a 14,5  $\gamma$  (703) par 100 désintégrations de Bi<sup>205</sup>, on trouve:

$(5,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-4} \beta^+$ /désintégration de Bi<sup>205</sup>, l'erreur indiquée tenant compte des indéterminations des différentes grandeurs utilisées.

Si l'on suppose que ce  $\beta^+$  conduit au niveau de 703 keV dans le Pb<sup>205</sup> (cf. <sup>7)</sup>), on obtient un  $\log ft = 9,35 \pm 0,3$ , résultat compatible aussi bien avec une transition «autorisée» qu'avec une transition «une fois interdite».

Le spectre résultant de la soustraction de ce continu  $\beta^+$  permet d'identifier les répartitions de positrons de paires internes des transitions connues de 1766, 1777, 1863 et 1906 keV. Mise à part la transition de 1863 keV, l'assignation de multipolarité que nous avons faite sur la base de  $\alpha_\pi/\alpha_k$  est en accord avec les résultats de SCHMORAK<sup>7)</sup> (transitions de 1766 et 1906 keV) et STOCKENDAL<sup>6)</sup> (transition de 1906 keV). La multipolarité de la transition de 1863 keV sera discutée dans un prochain travail<sup>9)</sup>.

C. *Positrons dans Bi*<sup>206</sup>. Le schéma de désintégration proposé par ALBURGER *et al*<sup>5)</sup> ne contient pas de transitions dont l'énergie dépasse 1720 keV. L'analyse du spectre de conversion nous a permis de mettre en évidence 3 transitions dont les énergies sont 1845, 1880\*) et 1903 keV. Les spectres de paires internes des 2 premières transitions permettent de leur assigner avec certitude la multipolarité E1. Les résultats sont de plus compatibles avec la multipolarité E1 pour la troisième transition.

\*) L'existence de cette transition nous a été confirmée par Mme C. S. Wu (communication privée).

Tabelle  
Spectres de paires internes dans Bi<sup>205</sup> et Bi<sup>206</sup>. Multipolarité des transitions étudiées

Transitions	Intensités relatives conversion $K$	Nombre total de paires par électron de conversion $K$	Multipolarité (résultat de ce travail)	Coef. conv. théorique (Sliv)	Nombre total de paires par transition	Multipolarité d'après réf. [ ]	Remarques
1596 (206)	0,0054 [5]	0,25 ± 0,10	E1	8,8 · 10 <sup>-4</sup>	(2,2 ± 0,9) · 10 <sup>-4</sup>	E1 [5]	
1720 (206)	0,029 [5]	0,35 ± 0,02	E1	8,5 · 10 <sup>-4</sup>	(3,0 ± 0,15) · 10 <sup>-4</sup>	E1 [5]	
1766 (205)	34 [6]	0,065 ± 0,008	E2 (+ M1)	1,9 · 10 <sup>-3</sup> (E2)	(1,25 ± 0,16) · 10 <sup>-4</sup>	M1 [6] E2(+ M1) [7]	multipolarité certaine suppose E2
1777 (205)	4 [6]	0,07 ± 0,03	(E2 + M1)			M1 [6] E1 [7]	E1 exclu
1845 (206)	0,00039***)	0,52 ± 0,25	E1	7,2 · 10 <sup>-4</sup>	(3,7 ± 1,8) · 10 <sup>-4</sup>		
1863 (205)	1,3 [6]	0,35 ± 0,08	E1	7,0 · 10 <sup>-4</sup>	(2,5 ± 0,5) · 10 <sup>-4</sup>	E1 [6], [7]	
1880 (206)	0,00145***)	0,61 ± 0,09	E1	6,9 · 10 <sup>-4</sup>	(4,2 ± 0,6) · 10 <sup>-4</sup>		
1903 (206)	0,00019***)	0,7 ± 0,5	(E1)	6,7 · 10 <sup>-4</sup>	(4,5 ± 3,2) · 10 <sup>-4</sup>		voir remarque dans le texte
1906 (205)	0,4 [6]	0,55 ± 0,18	E1	6,7 · 10 <sup>-4</sup>	(3,7 ± 1,2) · 10 <sup>-4</sup>	E1 [6], [7]	

\*\*\*) Transitions mises en évidence par leurs lignes de conversion  $K$  et  $L$  (pour 1903,  $K$  seulement) et par leur spectre de paires internes. Intensités relatives déterminées dans ce travail (comparables avec [5]).



## Bibliographie

- <sup>1)</sup> J. H. BRUNNER, H. J. LEISI, C. F. PERDRISAT et P. SCHERRER, Phys. Rev. letters 2, 207 (1959).
- <sup>2)</sup> H. J. LEISI, J. H. BRUNNER, C. F. PERDRISAT et P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta XXXIV, 161 (1961).
- <sup>3)</sup> J. C. JAEGER et H. R. HULME, Proc. Roy. Soc. 148, 708 (1935).
- <sup>4)</sup> M. E. ROSE, Phys. Rev. 76, 678 (1949).
- <sup>5)</sup> D. E. ALBURGER et M. H. L. PRYCE, Phys. Rev. 95, 589 (1955).
- <sup>6)</sup> R. STOCKENDAL et S. HULTBERG, Arkiv f. Fysik 15, 33 (1959).
- <sup>7)</sup> M. SCHMORAK *et al.*, Nuclear Phys. 2, 193 (1956-1957).
- <sup>8)</sup> L. A. SLIV et I. M. BAND, Coefficient of Internal Conversion of Gamma Radiation, Académie des Sciences d'URSS, Moscou 1956.
- <sup>9)</sup> C. F. PERDRISAT, J. H. BRUNNER, H. J. LEISI, à paraître dans H.P.A.

### Corrélations angulaires bêta-gamma dans la désintégration de l'Eu<sup>154</sup>

par J. W. SUNIER

(Laboratoire de Physique des hautes énergies, E.P.F., Zurich)

Plusieurs expériences ont récemment permis de déterminer les éléments de matrice nucléaires de l'hamiltonien d'interaction pour les transitions interdites  $3^- - 2^+$  dans la désintégration de l'Sb<sup>124</sup> et de l'Eu<sup>152</sup>. La faible contribution des éléments de matrice d'ordre 1 ( $\int i \sigma \times r, \int r, \int i \alpha$ ) par rapport à l'élément d'ordre 2 ( $\int B_{ij}$ ) a été mise en évidence<sup>1) 2) 3) 4) 5)</sup>. L'effet de la règle de sélection  $K$ , proposée pour les transitions bêta de l'Eu<sup>152</sup> déformé en Gd<sup>152</sup> sphérique, devrait *a fortiori* caractériser les transitions bêta interdites de l'Eu<sup>154</sup> en Gd<sup>154</sup>, tous deux noyaux déformés.

Nous avons mesuré la fonction de corrélation directionnelle de la cascade  $\beta_1 - \gamma_1$ , représentée dans le schéma de désintégration de la figure 1, en fonction de l'énergie des particules bêta.

La transition  $\beta_1$ , avec  $\Delta I = 1$  et  $\Delta K = 3$  est fortement interdite. Une mesure de la forme du spectre bêta par LANGER<sup>5)</sup> confirme l'hypothèse d'un effet de la règle de sélection  $K$ , caractéristique de la prédominance de l'élément de matrice  $B_{ij}$ .

La mesure de corrélation, effectuée avec un dispositif classique utilisant deux détecteurs à scintillations et un circuit de coïncidences «fast-slow» de 9 ns de résolution, est relativement longue vu la faible intensité de la transition  $\beta_1$  (6%) suivie d'une transition  $\gamma_1$  convertie à 60%. D'autre part la source d'Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisée ne permet pas la mesure de la corrélation vraie, les interactions quadrupolaire et hyperfine provoquant un réalignement des spins des noyaux, au niveau intermédiaire de la cascade dont la durée de vie moyenne est de 1,7 ns. La figure 2

représente la fonction de corrélation mesurée, corrigée pour la dimension finie des détecteurs, la présence de coïncidences fortuites, de coïncidences  $\gamma-\gamma$  et de coïncidences  $\beta-\gamma$  d'autres cascades dans le domaine d'énergie inférieur à 1600 keV. Aucune correction n'a été apportée pour tenir compte de l'épaisseur de la source qui était de 0,7 mg/cm<sup>2</sup>.

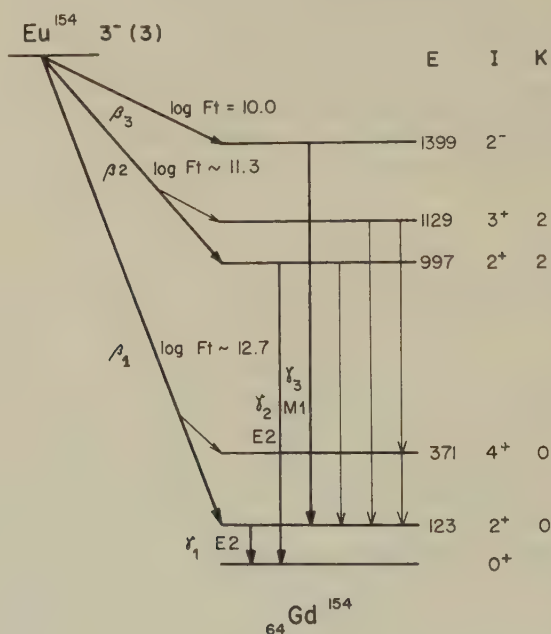


Fig. 1

Pour tenir compte de l'atténuation de la corrélation, nous avons mesuré la fonction de corrélation de la cascade  $\gamma_3-\gamma_1$  avec la même source, en utilisant les résultats des expériences de STIENING et DEUTSCH sur les corrélations  $\gamma-\gamma$  perturbés du Gd<sup>154</sup> <sup>6)</sup>. En appliquant le facteur d'atténuation mesuré,  $G_2 = 0,410 \pm 0,024$ , à la fonction de corrélation de la cascade  $\beta_1-\gamma_1$ , nous avons déterminé un choix possible des éléments de matrice nucléaires, compatible avec les résultats de LANGER<sup>5)</sup> et nos valeurs mesurées. La courbe de la figure 2 donne la valeur théorique de  $A_2(W)$  calculée pour les paramètres suivants:

$$\left| \frac{-C_V \int i \alpha}{C_A \int B_{ij}} \right| = 2,0 \quad \left| \frac{C_A \int i \sigma \times r}{C_A \int B_{ij}} \right| = 0,12 \quad \left| \frac{-C_V \int r}{C_A \int B_{ij}} \right| = 0 \pm 0,2.$$

Une étude détaillée du mécanisme d'atténuation est nécessaire pour permettre de tirer une conclusion. Les résultats obtenus avec notre hypo-

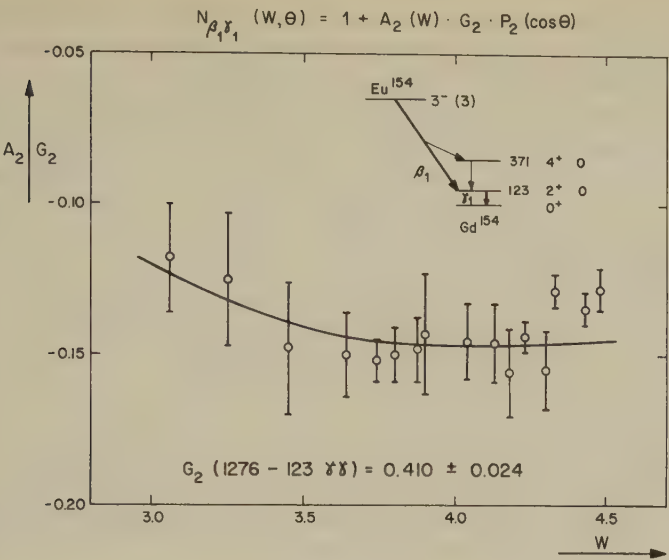


Fig. 2

thèse sont compatibles avec les prédictions de la règle d'interdiction  $K$ . Signalons qu'une mesure de la corrélation de la cascade  $\beta_2 - \gamma_2$ , permise par la règle  $K$ , a donné le résultat :

$$N_{\beta \gamma}(W, \theta) = 1 - (0,04 \pm 0,01) P_2(\cos \theta) \quad \text{pour} \quad W = 2,7 \text{ m}_0 c^2.$$

Il est suggéré que l'élément de matrice  $B_{ij}$  n'est pas prédominant dans cette transition.

*Bibliographie*

- 1) R. M. STEFFEN, Phys. Rev. Letters **4**, 290 (1960).
- 2) G. HARTWIG, Z. Phys. **161**, 221 (1961).
- 3) H. J. FISCHBECK et R. G. WILKINSON, Phys. Rev. **120**, 1762 (1960).
- 4) J. W. SUNIER *et al.* Nuclear Physics **19**, 62 (1960) et Helv. Phys. Acta **33**, 985 (1960).
- 5) L. M. LANGER et D. R. SMITH, Phys. Rev. **119**, 1308 (1960).
- 6) R. STIENING et M. DEUTSCH, Phys. Rev. **121**, 1484 (1961).

**Etude des réactions de stripping  $\text{Ne}^{20}(d, n)\text{Na}^{21}$  et  $\text{Ne}^{22}(d, n)\text{Na}^{23}$**

par W. GRÜEBLER et J. ROSSEL  
(Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel)

Les deutons incidents d'une énergie moyenne de  $(2,83 \pm 0,06)$  MeV étaient produits par l'accélérateur van de Graaf.

Le spectre des neutrons émis et la distribution angulaire des différents groupes détectés ont été obtenus au moyen d'un spectromètre à focalisation de protons de recul.

L'état fondamental et le premier niveau excité de  $\text{Na}^{21}$  ainsi que quelques niveaux excités de  $\text{Na}^{23}$  ont été étudiés.

Le niveau de 1,47 MeV attribué à  $\text{Na}^{21}$  par MARION, SLATTERY et CHAPMAN<sup>1)</sup>, à partir d'une mesure de seuil, n'a pas été confirmé. Il apparaît que le groupe de neutrons correspondant provient en fait d'un niveau excité de  $\text{Na}^{23}$  à 7,72 MeV.

Si le niveau en question de  $\text{Na}^{21}$  existe il doit se manifester avec un maximum de section efficace différentielle inférieur à 0,3 mb/sterad, valeur représentant la sensibilité limite de notre mesure.

Le niveau de  $\text{Na}^{23}$  à 7,72 MeV est probablement le premier niveau de ce noyau avec un isospin  $T = 3/2$ .

Un résumé de nos résultats est donné dans le tableau ci-dessous. On y indique également quelques valeurs de «largeurs réduites»  $\theta^2$  extraites des mesures absolues de la section efficace différentielle, suivant les principes établis par MACFARLANE et FRENCH<sup>2)</sup>.

Reaction	$\text{Ne}^{20}(\text{d},\text{n})\text{Na}^{21}$ $E_d = 2,83 \text{ MeV}$		$\text{Ne}^{22}(\text{d},\text{n})\text{Na}^{23}$ $E_d = 2,83 \text{ MeV}$		
$E_n$ MeV $\Theta = 0^\circ$	$305 \pm 005$	$270 \pm 003$	$310 \pm 005$	$220 \pm 005$	$165 \pm 005$
Q MeV	$0,25 \pm 0,05$	$-0,10 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,05$	$-0,64 \pm 0,05$	$-1,15 \pm 0,05$
$E^*$ MeV	niveau fondamenta	$0,33 \pm 0,03$	$6,27 \pm 0,05$	$7,21 \pm 0,05$	$7,72 \pm 0,05$
$I_p$	2, 3	2	0	2	2
$J^\pi$	$3/2^+, 5/2^+, 7/2^-$	$3/2^+, 5/2^-$	$1/2^-$	$3/2^+, 5/2^-$	$3/2^+, 5/2^-$
$\frac{(d\sigma)}{(d\omega)_{\text{max}} \text{ sterad}}$	$3,5 \pm 0,5$	$14,3 \pm 2,0$	$28 \pm 4$	$10,5 \pm 1,8$	$5,1 \pm 0,9$
$(2J+1)\Theta^2$	$0,035(1,2)$ $0,059(1,3)$	0,070	0,012	0,073	0,021
valeur la plus probable de $J^\pi$	$3/2^-$	$5/2^+$	$1/2^-$		
$\Theta^2$	0,0089	0,012	0,0062		

Du point de vue du mécanisme de réaction, il est intéressant de relever les bons résultats que nous avons obtenus par la théorie simple de BUTLER dans l'interprétation des maxima dominants de la distribution angulaire, bien que l'énergie des deutons (2,83 MeV) ne dépasse pas la hauteur de la barrière de Coulomb. Le niveau fondamental de  $\text{Na}^{21}$  fait cependant exception.

Ce cas ainsi que la structure secondaire des distributions angulaires observées suggère un calcul plus poussé basé sur la méthode des ondes distordues.

Une telle étude peut fournir des informations plus complètes sur le mécanisme de réaction. C'est également dans ce but que nous avons tenu à déterminer la valeur absolue des sections efficaces différentielles et à étendre les mesures dans le domaine des grands angles.

Un compte rendu plus détaillé de ce travail paraîtra prochainement dans *Helv. Phys. Acta*.

### *Bibliographie*

- <sup>1)</sup> J. B. MARION, J. C. SLATTERY et R. A. CHAPMAN, *Phys. Rev.* **103**, 676 (1956).  
<sup>2)</sup> M. H. MACFARLANE et J. B. FRENCH, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 567 (1960).

## **$(n, t)$ -Prozesse an mittelschweren Kernen**

VON F. HEINRICH und F. TANNER

(Laboratorium für Kernphysik ETH, Zürich)

Kernreaktionen, bei denen zusammengesetzte Teilchen emittiert werden, zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten. Während die Messungen von F. HEINRICH und H. WÄFFLER<sup>1)</sup> an  $(\gamma, t)$ -Reaktionen mit den Vorhersagen des statistischen Modelles übereinstimmen, müssen bei der Deuteronemission in Kernphotoprozessen andere Reaktionsvorgänge für die unverhältnismässig grossen Wirkungsquerschnitte verantwortlich sein. Um zu entscheiden, ob die  $(n, t)$ -Reaktion über einen Compoundzustand verläuft oder als Direkt-Prozess behandelt werden muss, wurden die totalen  $(n, t)$ -Querschnitte an den Elementen Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Ag gemessen.

Als Quelle hochenergetischer Neutronen dient das Fissionspektrum<sup>2)</sup> des Reaktors Saphir. Die analytisch gut bekannte Form dieser Energieverteilung wird durch Ausbeutemessungen von Reaktionen mit stark verschiedenen Schwellenwerten kontrolliert. Besonders geeignet dazu sind die  $(n, \alpha)$ - und  $(n, 2n)$ -Prozesse an Al und Ni, die gleichzeitig als Monitorreaktionen verwendet werden.

Die Methode der Restkernaktivierung verunmöglicht eine Unterscheidung der  $(n, t)$ -Prozesse von den gleichzeitig auftretenden  $(n, dn)$ - und  $(n, p2n)$ -Reaktionen, weshalb das bei der Bestrahlung produzierte Tritium anhand seiner eigenen Radioaktivität nachgewiesen wird. Die metallische Probe wird in Gegenwart von  $10^{-5}$  Mol gewöhnlichem Trägerwasserstoff ausgeheizt. Das durch Diffusionsaustausch separierte Wasserstoff-Tritium-Gemisch wird zunächst zur Befreiung von eventuellen radioaktiven Fremdgasen und Dämpfen über einige Kühlfallen und ein Ni-



Filter geleitet und schliesslich mit einer Hg-Strahl- und einer Toeplerpumpe in ein Geigerzählrohr transportiert.

Aus der gemessenen, absoluten Tritiumzerfallsrate wird der über das Neutronenspektrum gemittelte Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_{\text{eff}} = \int \sigma(E) \cdot S(E) dE$$

bestimmt, wo  $S(E)$  das auf Eins normierte Fissionsspektrum darstellt. Wegen der besonders bei schweren Elementen sehr kleinen Tritiumaktivität wird der Detektor von einem Antikoinzidenzzähler umgeben, der aus einer ringförmigen Anordnung von 10 parallelen Drähten zwischen zwei konzentrischen Rohren besteht. Eine 15 cm dicke Eisenschicht dient zur Reduktion der Umgebungsaktivität sowie der weichen Komponente der kosmischen Strahlung. Zum Schutz gegen Neutronen wird eine zusätzliche Abschirmung aus Holz und Borsäure verwendet. Dank dieser Anordnung beträgt die Untergrundzählrate für ein Zentralzählrohr von 20 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser ca. 50 Stösse pro Stunde, so dass  $10^7$  Tritiumatome noch quantitativ nachgewiesen werden können.

Die experimentell gewonnenen Resultate werden mit den analogen Werten, die auf Grund der folgenden Voraussetzungen berechnet wurden, verglichen.

1. Die  $(n, t)$ -Reaktion verlaufe über einen Compoundzustand.
2. Der Zerfall des Zwischenzustandes in den gewünschten Kanal wird mit Hilfe des Reziprozitätstheorems aus den Querschnitten der inversen Reaktionen berechnet.
3. Die Niveaudichte des Restkerns wird dargestellt als

$$\omega(E) = C(A) \chi e^{2\sqrt{a(A) \cdot E}}.$$

$\chi$  berücksichtigt den Gerade-Ungerade-Charakter des Restkerns, während die Parameter  $C$  und  $a$  nur von der Massenzahl abhängen. Wegen der unzulänglichen Kenntnis dieser Grössen sowie der Schwellenwerte und der Kernradien lassen sich die theoretischen Werte wesentlich ungenauer angeben als die experimentellen. Die Unsicherheit der letzteren wird fast ausschliesslich durch den folgenden Effekt bestimmt. Schon bei Li-Verunreinigungen in der Grössenordnung von 1 in  $10^9$  kann durch die Reaktion  $\text{Li}^6 (n, \alpha) \text{H}^3$  eine bedeutende Tritiummenge erzeugt werden, die z.B. im Falle des Eisens bereits einen um einen Faktor 2 zu grossen  $(n, t)$ -Querschnitt vortäuschen würde. Aus diesem Grunde muss der Li-Gehalt jedes untersuchten Elementes bestimmt werden, was durch Messung des Cadmiumverhältnisses leicht möglich ist.



Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Element	$\sigma_{\text{eff}}(\text{Exp.})$ $10^{-30} \text{ cm}^2$	$\sigma_{\text{eff}}(\text{Theorie})$ $10^{-30} \text{ cm}^2$	$\frac{\sigma_{\text{eff}}(\text{Exp.})}{\sigma_{\text{eff}}(\text{Theorie})} = \eta$
<sup>13</sup> Al	0,26 ± 0,04	1,40	0,19
<sup>24</sup> Cr	0,062 ± 0,01	0,0122	5,1
<sup>25</sup> Mn	0,17 ± 0,03	0,064	2,7
<sup>26</sup> Fe	0,056 ± 0,01	0,013	4,3
<sup>27</sup> Co	0,05 < $\sigma$ < 0,13	0,036	1,5 < $\eta$ < 4
<sup>28</sup> Ni	$\sigma$ < 0,05	0,0084	$\eta$ < 6
<sup>29</sup> Cu	0,073 ± 0,01	0,035	2,1
<sup>47</sup> Ag	0,019 ± 0,003	0,0005	38

Wegen der Unsicherheit in den theoretischen Werten kann bei den ersten 7 Elementen allenfalls von einer Übereinstimmung zwischen Experiment und statistischer Kerntheorie gesprochen werden. Bei Silber dagegen ist die Abweichung so gross, dass man zu ihrer Erklärung einen anderen Reaktionsmechanismus zugrunde legen müsste. Es wäre interessant,  $(n, t)$ -Querschnitte an noch schwereren Kernen zu messen, um festzustellen, ob sich die Diskrepanz bei Elementen oberhalb von Ag noch stärker ausprägt. Dazu müsste allerdings eine Methode bekannt sein, die es erlauben würde, auch minimste Borverunreinigungen zu bestimmen.

Literatur

1) F. HEINRICH und H. WÄFFLER, *Helv. Phys. Acta* 29, 232 (1956).  
2) B. E. WATT, *Phys. Rev.* 87, 6, 1037 (1952).

**$(n, \gamma)$ -Spektren und Wirkungsquerschnitte von Lithium, Beryllium und Kohlenstoff**

VON L. JARCZYK, J. LANG, R. MÜLLER und W. WÖFLI  
(Laboratorium für Kernphysik, ETH, Zürich)

Die Messungen wurden ausgeführt an einem Tangentialkanal des Swimmingpool-Reaktors «Saphir» in Würenlingen. Zur Bestimmung der Energien und Intensitäten der  $\gamma$ -Übergänge wurde bei hohen Energien ein magnetisches Paarspektrometer, bei tieferen Szintillationskristalle verwendet. Die Wirkungsquerschnitte wurden bestimmt, indem Mischtargets mit Eichsubstanzen von bekannten Wirkungsquerschnitten ausgemessen wurden.

*Resultate*

Reaktion	$\gamma$ -Energie in MeV (* = Bindungs- energie des Neutrons)	Intensität in $\gamma$ pro Neutron	Wirkungs- querschnitt
a) <i>Lithium</i>			
$\text{Li}^6(\text{n}, \gamma)\text{Li}^7$	7,26*	0,35	$\text{Li}^6(\text{n}, \gamma)\text{Li}^7$ : $48 \pm 15$ mbarn
$\text{Li}^6(\text{n}, \gamma)\text{Li}^7$	6,78	0,29	
$\text{Li}^6(\text{n}, \gamma)\text{Li}^7$	4,64	0,29	
$\text{Li}^6(\text{n}, \gamma)\text{Li}^7$	2,61	0,36	
$\text{Li}^6(\text{n}, \gamma)\text{Li}^7 +$ $\text{Li}^7(\text{n}, \text{n}'\gamma)\text{Li}^7$	0,48	—	
$\text{Li}^7(\text{n}, \gamma)\text{Li}^8$	2,02*	0,8	$\text{Li}^7(\text{n}, \gamma)\text{Li}^8$ : $40 \pm 12$ mbarn
$\text{Li}^7(\text{n}, \gamma)\text{Li}^8$	1,06	0,2	
$\text{Li}^7(\text{n}, \gamma)\text{Li}^8$	0,96	0,3	
b) <i>Beryllium</i>			
$\text{Be}^9(\text{n}, \gamma)\text{Be}^{10}$	6,808*	0,70	$\text{Be}^9(\text{n}, \gamma)\text{Be}^{10}$ : $7,5 \pm 1$ mbarn
$\text{Be}^9(\text{n}, \gamma)\text{Be}^{10}$	5,94	0,02	
$\text{Be}^9(\text{n}, \gamma)\text{Be}^{10}$	3,443	0,15	
$\text{Be}^9(\text{n}, \gamma)\text{Be}^{10}$	3,352	0,28	
$\text{Be}^9(\text{n}, \gamma)\text{Be}^{10}$	2,59	0,17	
$\text{Be}^9(\text{n}, \gamma)\text{Be}^{10}$	0,85	0,16	
c) <i>Kohlenstoff</i>			
$\text{C}^{12}(\text{n}, \gamma)\text{C}^{13}$	4,946*	0,69	
$\text{C}^{12}(\text{n}, \gamma)\text{C}^{13}$	3,680	0,31	
$\text{C}^{12}(\text{n}, \gamma)\text{C}^{13}$	1,27	0,30	
$\text{C}^{12}(\text{n}, \text{n}'\gamma)\text{C}^{12}$	4,433	—	

Eine ausführliche Beschreibung der Messanordnung und die Diskussion der Resultate erscheinen in Nuclear Physics.

### Messung interner und externer Konversionselektronen bei Kernreaktionen

von M. MARTIN und P. MARMIER

(Laboratorium für Kernphysik der ETH, Zürich)

Ein eisenfreies Doppellinsen-Betaspektrometer ist gebaut worden, mit Hilfe dessen die während einer Kernreaktion emittierten Konversionselektronen untersucht werden können. Der auf 2 mm Durchmesser ausgeblendete Protonenstrahl des Zyklotrons wird achsial ins Spektrometer

eingeführt und nach Durchdringung einer Target in einem gut abgeschirmten und elektrisch isolierten Auffänger abgebremst. Um eine automatische Registrierung von Spektren zu ermöglichen, wird die Ionenquelle des Zyklotrons durch den Strahlstrom gesteuert. Dank dieser Stabilisierung kann der Protonenstrom im Spektrometer auf etwa 1% konstant gehalten werden. Bei einem Strahldurchmesser von 2 mm beträgt die Impulsauflösung ca.  $1\frac{1}{2}\%$  und die Transmission des Spektrometers etwa 2%.

Durch Bestrahlung einer dünnen Kupferfolie mit 4,3 MeV-Protonen werden durch die Kernreaktion  $\text{Cu}^{65}(p, n \gamma)\text{Zn}^{65}$  die drei tiefsten Niveaus im  $\text{Zn}^{65}$  bei 52, 113 und 205 keV angeregt. Die Übergänge in den Grundzustand sind durch Beobachtung der internen *K*- und *L* + *M*-Konversionslinien gemessen worden. Aus den *K*/*L* + *M*-Verhältnissen kann geschlossen werden, dass es sich in drei Fällen um Dipolübergänge handelt.

Bei leichten Kernen und höheren Energien sind die internen Konversionsübergänge zu schwach, um noch beobachtet werden zu können. Um die relativ gute Energieauflösung eines Betaspektrometers auch in solchen Fällen auszunützen, können externe Konversionselektronen an einem schweren Element erzeugt werden. Dünne Filme aus  $\text{U}_3\text{O}_8$ , die nur wenige Prozente Formvar als Bindemittel enthalten, werden auf die zu untersuchende, dünne Target aufgeklebt. Hierbei trägt praktisch nur der Bereich innerhalb des Strahldurchmessers von 2 mm zur externen Konversionslinie bei. Durch Bestrahlung einer dünnen Aluminiumfolie, auf der ein Urankonverter von  $10 \text{ mg/cm}^2$  aufgeklebt war, konnten einige Gammaenergien von Übergängen im  $\text{Al}^{27}$  und  $\text{Mg}^{24}$  bei 843, 1013, 1370 und 1720 keV mit 1% Genauigkeit bestimmt werden.

Eine ausführlichere Arbeit soll in nächster Zeit in der HPA erscheinen.

### **Umladung von Protonen bei 4 MeV in Stickstoff**

von R. SZOSTAK, M. MARTIN, P. MARMIER  
(Laboratorium für Kernphysik, ETH, Zürich)

An einem Protonenstrahl von 4 MeV aus dem Cyclotron der ETH wurden die durch Umladung in Stickstoff gebildeten Anteile an neutralen Wasserstoffatomen  $\text{H}^0$  und Protonen  $\text{H}^+$  untersucht. Es wurden die Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{10}$  für die Umladung  $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^0$  und  $\sigma_{01}$  für die Umladung  $\text{H}^0 \rightarrow \text{H}^+$  bestimmt. Der Anteil negativer Wasserstoffionen  $\text{H}^-$  konnte bei der Messung nicht nachgewiesen werden; es ist auch zu erwarten, dass die Bildung von  $\text{H}^-$  bei 4 MeV vernachlässigbar gering ist.

Als Targetanordnung diente ein Gaskanal von 13 cm Länge und 3 mm Durchmesser, in dem sich im Strömungsgleichgewicht ein bestimmter Druck einstellt, der durch ein Nadelventil in der Gaszufuhr regulierbar ist. Dieser Gaskanal befand sich hinter einer justierbaren Blende von 0,8 mm Durchmesser in der Mitte des Strahlrohres. Zur Berechnung der Targetdicke wurde von dem Mittelteil des Gaskanals, wo die Druckmessung erfolgt, zu den Enden hin ein linearer Druckabfall angenommen.

Nach Passieren des Targets wurden die geladenen Teilchen durch ein Magnetfeld von den neutralen getrennt (Fig. 1). Gemessen wurde die Zahl der neutralen Teilchen  $N_0$  im Verhältnis zu einer bestimmten Protonenzahl  $N_1$  bei verschiedenen Drucken. Die Protonen wurden über die aufgefangene Ladung und die neutralen Teilchen in einem Plasticszintillator mit einem Photomultiplier registriert. Die unterschiedliche Art der Teilchenzählung ist dadurch bedingt, dass grössenordnungsmässig  $N_1/N_0 \approx 10^7$  ist. Der Protonenstrom wurde auf  $0,1 \mu\text{A}$  begrenzt, damit der Scaler nicht mehr als etwa 20000 Teilchen/sec zu zählen hatte.

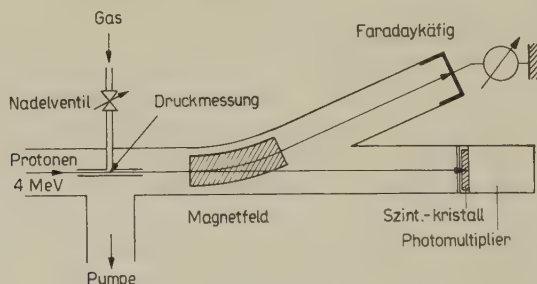


Fig. 1  
Experimentelle Anordnung

Der Anteil  $N_0$  nimmt mit der Targetdicke  $nx$  gemäss einer  $e$ -Funktion zu<sup>1)</sup>, die sich bei konstanter Länge  $x$  des Gaskanals sehr leicht durch die Zahl  $n$  der Targetatome pro  $\text{cm}^3$  ändern lässt, indem man den Druck variiert. Figur 2 zeigt eine solche Messreihe. Bei hohen Drucken nahm zwar die gemessene Teilchenzahl  $N_0$  wieder etwas ab. Der Strahl aus dem Cyclotron ist ausserdem schon vor dem Eintritt in den Gaskanal zum Teil umgeladen, wie sich an  $N_0$  bei  $p = 0$  zeigt.

Aus dem theoretischen Verlauf von  $N_0$  in Funktion von  $p$  folgen für die gesuchten Wirkungsquerschnitte zwei Bestimmungsgleichungen

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{\sigma_{10}}{\sigma_{01}} \text{ bei } p \rightarrow \infty \text{ und } \frac{dN_0}{d(nx)} = \sigma_{10} \text{ bei } p = 0,$$

mit deren Hilfe folgende Werte ermittelt wurden

$$\sigma_{01} = 5,9 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2, \quad \sigma_{10} = 2,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Die Genauigkeit dürfte etwa  $\pm 10\%$  betragen. Figur 3 zeigt, dass diese Resultate den Verlauf der Messwerte anderer Autoren<sup>2)</sup> über 1 MeV linear fortsetzen. – Eine Probe auf den H<sup>-</sup>-Anteil ergab, dass die Wirkungsquerschnitte zur Bildung von H<sup>-</sup> bei dieser Energie mit Sicherheit kleiner als  $10^{-27}$  cm<sup>2</sup> sind.

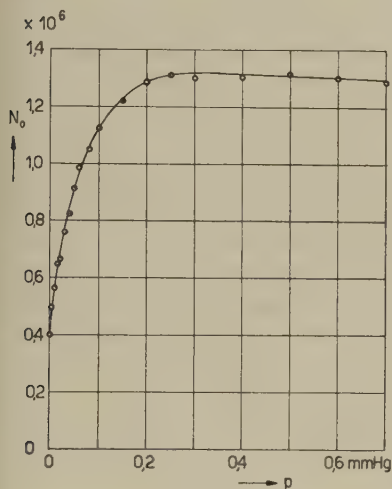


Fig. 2

Zahl der gemessenen neutralen Teilchen in Funktion des Druckes

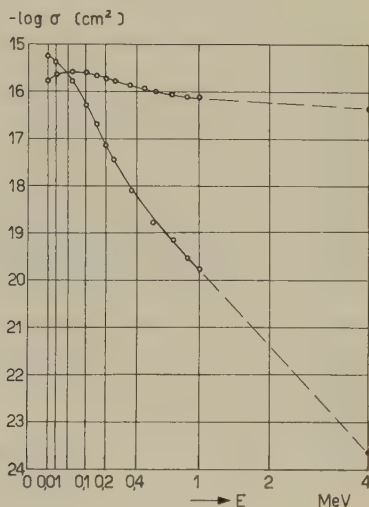


Fig. 3

Vergleich mit den Ergebnissen von BARNETT und REYNOLDS (PR 109, 355, 1958)

### Literatur

- <sup>1)</sup> A. J. GALE, Symp. Advanced Propulsion Concepts, Boston (Okt. 1959).
- <sup>2)</sup> C. F. BARNETT und H. K. REYNOLDS, PR 109, 355 (1958).

## Unelastische Streuung von niederenergetischen Neutronen an <sup>24</sup>Mg

von H. R. BRUGGER, T. NIEWODNICZANSKI\*) und M. P. STEIGER  
(Laboratorium für Kernphysik, ETH, Zürich)

Es wurde eine experimentelle Untersuchung der Reaktion <sup>24</sup>Mg(*n*, *n'*γ) unter Anregung des ersten Niveaus bei 1,37 MeV vorgenommen, und zwar a) durch Bestimmung der Anregungsfunktion für *E<sub>n</sub>* = 2,9 bis 3,6 MeV Energie\*\*) der einfallenden Neutronen und b) durch Messung der *n'*-γ-Richtungskorrelation bei *E<sub>n</sub>* = 3,25 MeV.

\*) Beurlaubt vom Institut für Kernforschung, Warschau.

\*\*) Hier und im folgenden sind alle Grössen im Schwerpunktsystem angegeben.



Als Neutronenquelle diente in beiden Fällen ein dünnes Target aus schwerem Eis, das mit Deuteronen variabler Energie bombardiert wurde. Die Messungen wurden an natürlichem Magnesium von  $\geq 99,8\%$  Reinheit vorgenommen.

Die Anregungsfunktion wurde bestimmt als relativer differentieller Wirkungsquerschnitt für die Emission von 1,37-MeV-Gammaquanten unter einem mittleren Winkel von  $\theta_\gamma = 90^\circ$  bezüglich der Richtung der einfallenden Neutronen. Bei einer Unschärfe der Neutronenenergie von 40 keV wurden zwei Maxima bei  $E_n = (3,08 \pm 0,04)$  MeV bzw.  $(3,39 \pm 0,06)$  MeV festgestellt.

Die Messung der Neutron-Gamma-Korrelationsfunktion erfolgte in Ringgeometrie mit einer Schnell-Langsam-Koinzidenzanordnung von  $2\tau = 9$  ns Zeitauflösung. Die Richtungskorrelation  $W(\theta_n, \theta_\gamma)$  wurde bestimmt für Neutronstreuwinkel  $\theta_n = 98,1^\circ; 108,0^\circ; 117,9^\circ; 137,2^\circ$  und  $156,3^\circ$  (bezüglich Einfallsrichtung) bei Gammaemissionswinkeln von  $25^\circ, 35^\circ$  und  $45^\circ$ . Die Messungen sind in guter Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen auf Grund des statistischen Modells unter Zuhilfenahme von Transmissionskoeffizienten für ein komplexes, abgerundetes Potential.

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in *Helv. Phys. Acta*.

### **Photoausbeute und Antwortfunktion einiger Szintillationskristalle für Gammaenergien bis 11 MeV**

VON L. JARCZYK, J. LANG, R. MÜLLER UND W. WÖLFELI

(Laboratorium für Kernphysik, ETH, Zürich)

Die theoretische Bestimmung der Antwortfunktion und der Photoausbeute von NaJ- und CsJ-Szintillationskristallen verursacht bei höheren Gammaenergien erhebliche Schwierigkeiten und kann nur noch näherungsweise durchgeführt werden<sup>1)</sup>.

Für eine zweckmässige Anwendung solcher Kristalle in der Gamma-spektroskopie müssen aber diese Eigenschaften möglichst genau bekannt sein. Wir haben deshalb im Energiebereich von 0,6 bis 11 MeV eine systematische Untersuchung an einigen Kristallen durchgeführt (NaJ:  $2'' \times 2''$ ,  $3'' \times 3''$ ,  $5'' \times 4''$  und CsJ:  $2\frac{3}{4}'' \times 2\frac{3}{4}''$ ), wobei oberhalb 3 MeV die günstigen Eigenschaften der  $(n, \gamma)$ -Spektren in bezug auf freistehende, intensive Gammalinien ausgenützt wurden<sup>2)</sup>.

Die Messungen erfolgten am Tangentialkanal des Swimmingpoolreaktors «Saphir» in Würenlingen mit den folgenden Targets und Gammaenergien:



Target	Energie (MeV)
N <sup>14</sup>	10,83
Pb <sup>207</sup>	7,38
Ca <sup>40</sup>	6,42
S <sup>32</sup>	5,43
Si <sup>28</sup>	4,93/3,54

Die Messungen mit den bekannten Aktivitätslinien des Na<sup>24</sup> und Cs<sup>137</sup> dienten als Kontrolle.

Figur 1 zeigt die gemessene Photoausbeute am Beispiel der NaJ-Kristalle. Die drei verwendeten Messmethoden ergeben eine gute Übereinstimmung. Die erste Methode beruht auf der Gammafluxmessung mit einem absolut geeichten Paarspektrometer, währenddem bei der zweiten Methode das Verhältnis Photolinienfläche zur Gesamtfläche gemessen wurde. Für die zwei höchsten Gammaenergien wurde auch eine, in der (*n, γ*)-Spektroskopie übliche Methode der Mischtargets angewendet<sup>3)</sup>.

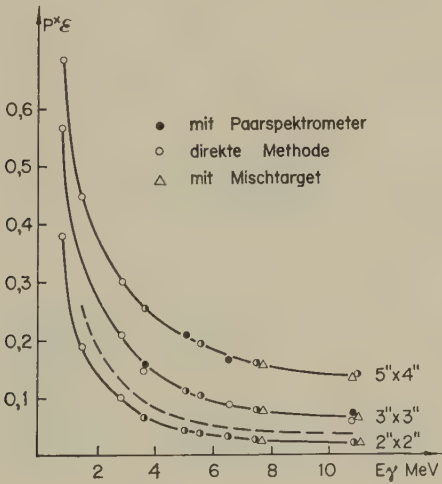


Fig. 1

Photoausbeute der NaJ-Szintillationskristalle

- P\*: Photoanteil, d. h. Verhältnis der Fläche in der Photolinie (Gausskurve) zur Gesamtfläche
- ε: Gesamtausbeute der Kristalle
- Dünner Strahl Ø = 6 mm
- Breiter paralleler Strahl

Der Verlauf der Antwortfunktion in Abhängigkeit der Energie ist in der Figur 2 für den 3'' × 3'' NaJ-Kristall dargestellt. Alle Messkurven sind auf dieselbe Photolinienhöhe normiert, damit die Veränderung der Escape-linien deutlich sichtbar wird.

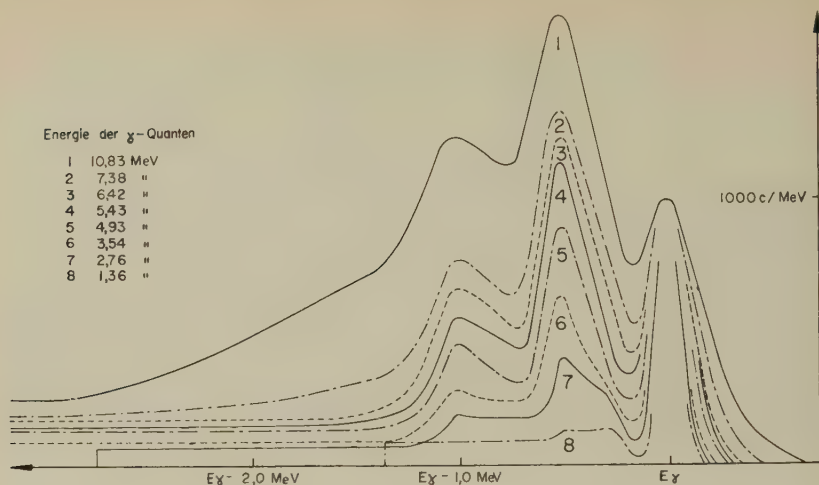


Fig. 2

Linienform 3''  $\times$  3'' NaJ(Tl) KristallAntwortfunktion des 3''  $\times$  3'' NaJ-Kristalls für verschiedene Gammaenergien

Für eine ausführliche Beschreibung der Messanordnung, der Messmethoden und weitere Resultate verweisen wir auf unsere Arbeit, die demnächst in Nucl. Instr. Meth. erscheint.

#### Literatur

- <sup>1)</sup> W. F. MÜLLER and W. J. SNOW, Rev. Sci. Instr. 31, 39 (1960).
- <sup>2)</sup> L. JARCZYK, H. KNOEPFEL, J. LANG, R. MÜLLER und W. WÖFLI, erscheint in Nucl. Instr. Meth.
- <sup>3)</sup> H. KNOEPFEL, P. SCHERRER und P. STOLL, Z. Phys. 156, 293 (1959).

### Un circuit simple de conversion temps-amplitude

par G.-A. GRIN, C. JOSEPH, J.-C. ALDER et B. VAUCHER

(Laboratoire de Recherches Nucléaires, E.P.U.L., Lausanne)

Directement inspiré du circuit de coïncidences rapides à trois diodes (1), le dispositif décrit ici réalise la conversion temps-amplitude par la charge linéaire d'une capacité pendant le temps de chevauchement de deux impulsions rectangulaires standard; étant donné sa simplicité, les performances de ce circuit sont intéressantes.

Les valeurs indiquées sur le schéma ont été déterminées pour réaliser la mesure de retards compris entre 10 et 50 ns, correspondant aux différences des temps de vol de neutrons de 1 à 14 MeV sur un parcours de 75 cm; les impulsions rectangulaires positives, ayant pour mission de couper les diodes  $D_1$  et  $D_2$  et par là-même de rendre  $D_3$  conductrice, ont une amplitude de 2 V et durent 60 ns. La polarisation de la cathode de  $D_3$  à + 1,2 V assure d'une part que cette diode n'est rendue conductrice qu'en cas de chevauchement, d'autre part que la transmission de signaux isolés (capacité, résistance inverse) est quasi nulle. Enfin l'impulsion intégrée maximum sur C, correspondant au chevauchement total, ne doit pas dépasser 0,3 V.

Par un amplificateur (gain 100,  $T_m = 0,15 \mu\text{sec}$ ), le spectre converti à analyser est transmis à un analyseur à 100 canaux (CDC) couvrant l'intervalle 0–30 V en dix échelons de 100 canaux de 0,03 V.

Les essais purement électroniques effectués avec des impulsions ( $T_m = 1 \text{ ns}$ ) mises en forme par câble court-circuité sur l'anode de penthodes E180F, attaquées par des impulsions de coupure ( $-6 \text{ V}$ ,  $T_m \leq 1 \text{ ns}$ ,  $RC = 1 \mu\text{sec}$ ,  $f = 50/\text{s}$ ) provenant d'un générateur à relai de mercure, ont mis en évidence la nécessité d'une parfaite stabilité de l'amplitude des impulsions standard.

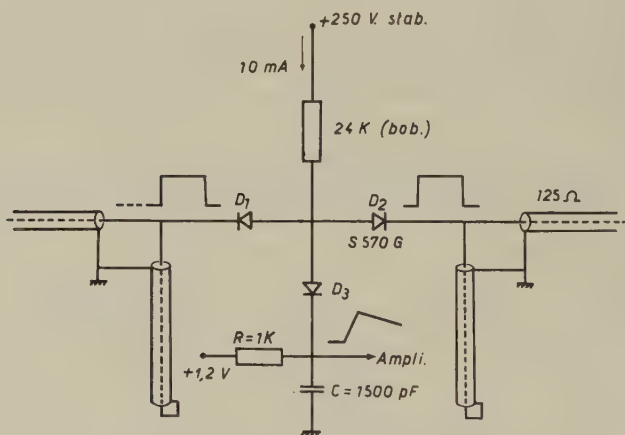
La stabilité de l'ensemble, les éléments importants étant alimentés par un stabilisateur de réseau, a été testée sur de nombreuses périodes d'une dizaine d'heures; elle s'est révélée être en moyenne de  $\pm 1^0_{00}$ , soit  $\pm 6 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$ . Aucune précaution thermostatique n'est nécessaire, car le coefficient thermique du système des trois diodes, lorsque la température n'excède pas  $40^\circ \text{C}$ , est inférieur à  $0,3^0_{00}/^\circ \text{C}$ ; la stabilité propre du convertisseur dépend essentiellement de l'alimentation, de la résistance fixant le courant et du condensateur d'intégration.

La résolution intrinsèque, déterminée dans les mêmes conditions, que ce soit en «self-coïncidences», ou avec un câble de retard de 15 ns inséré dans une des voies, est meilleure que  $6 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$ . La linéarité, mesurée en introduisant sur l'une des voies un retard croissant (de 5 en 5 ns), est parfaite, sauf peut-être pour les cinq premières et cinq dernières nanosecondes (effets des fronts).

Enfin des mesures de coïncidences promptes avec détecteurs ont été faites avec les deux gamma en cascade du  $\text{Co } 60$ ; les scintillateurs utilisés étaient des plastiques  $2'' \times 2''$  NE102 ( $\tau = 4 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ ), les photomultiplicateurs des 56 AVP; la mise en forme était réalisée par des penthodes à forte pente D3A (amplitude nécessaire à la coupure: 1,7 V).

Un circuit porte, commandé par un système classique de coïncidences sur les voies spectrométriques, réalise à l'entrée de l'analyseur la sélection des événements intéressants.

Avec un spectre d'impulsions de 0–12 V sur l'anode du photomultiplicateur (résistance anodique 2,5 K), les impulsions standard présentent un temps de montée d'environ 2,5 ns; en sélectionnant par les canaux latéraux une bande correspondant au cinquième supérieur seulement du spectre Compton, la résolution obtenue est de  $6,5 \cdot 10^{-10}$  sec. C'est bien ce que permettent de prévoir les caractéristiques de l'ensemble détecteur-mise en forme. La résolution est évidemment d'autant moins bonne que la fraction utilisée du spectre est plus large; ainsi, dans les conditions ci-dessus, elle n'est plus que de  $1,5 \cdot 10^{-9}$  sec si toutes les impulsions d'amplitude supérieure au cinquième du maximum sont acceptées.



Convertisseur temps-amplitude

Une amélioration du système de mise en forme s'avère indispensable pour un travail fin avec spectres étendus; le système actuel présente encore le désavantage, sensible aux forts taux de comptage, de nécessiter sur l'anode des photomultiplicateurs, des impulsions relativement longues (la durée au-dessus du seuil des plus petites impulsions utilisées doit dépasser 60 ns). Une application d'un circuit réagissant au passage à zéro d'une impulsion doublement différenciée est actuellement à l'étude.

Il nous reste l'agréable devoir de remercier Monsieur le Professeur CH. HAENNY, directeur du Laboratoire, et la Commission Suisse pour la Science Atomique pour leurs contributions respectives à ce travail.

#### Bibliographie

- <sup>1)</sup> S. DE BENETTI et H. J. RICHINGS, *Rev. Sci. Instr.* 23, 37 (1952).

Détermination de l'énergie d'une particule chargée par utilisation  
simultanée de la courbure magnétique et de la diffusion multiple  
coulombienne

par F. ROHRBACH et PH. ROSSELET  
(Lausanne, E.P.U.L.)

Nous nous proposons de déterminer l'énergie d'une particule chargée se déplaçant dans un milieu dense, en présence d'un champ magnétique, connaissant la position d'un certain nombre de points de la trajectoire, dans le cas où ni l'effet de la diffusion multiple coulombienne ni celui de la déviation magnétique ne prédomine.

La masse  $m$  et la charge  $e$  de la particule étant connues, considérons la projection de sa trajectoire sur un plan perpendiculaire à  $B$ . Soient  $y_0 = 0, y_1, \dots, y_\mu, \dots, y_M = 0$ , les ordonnées de cette courbe aux points d'abscisses  $x_0 = 0, x_1 = h, \dots, x_\mu = \mu h, \dots, x_M = Mh; d_1, \dots, d_\mu, \dots, d_{M-1}$  les différences secondes des  $y_\mu, d_\mu = y_{\mu+1} - 2 y_\mu + y_{\mu-1}$ . Moyennant les hypothèses usuelles en matière de diffusion multiple, petits angles, perte d'énergie négligeable, les distributions des  $y_\mu$  et des  $d_\mu$  ( $\mu - 1$  à  $M - 1$ ) sont gaussiennes :

$$\Psi_M(y_\mu) = \left[ \frac{C(p)}{2 \pi} \right]^{(M-1)/2} |\mathbb{W}|^{1/2} \exp \left[ - \frac{1}{2} C(p) \sum_{\mu, \nu = 1}^{M-1} \mathbb{W}_{\mu \nu} \times \right. \\ \left. \times \left( y_\mu - \frac{\mu(M-\mu)}{2} \frac{h^2}{\varrho(p)} \right) \left( y_\nu - \frac{\nu(M-\nu)}{2} \frac{h^2}{\varrho(p)} \right) \right],$$

$$\Phi_M(d_\mu) = \left[ \frac{C(p)}{2 \pi} \right]^{(M-1)/2} |\mathbb{Y}|^{1/2} \exp \left[ - \frac{1}{2} C(p) \sum_{\mu, \nu = 1}^{M-1} \mathbb{Y}_{\mu \nu} \left( d_\mu + \frac{h^2}{\varrho(p)} \right) \times \right. \\ \left. \times \left( d_\nu + \frac{h^2}{\varrho(p)} \right) \right]$$

avec :

$$C(p) = \frac{12 \cos^3 \varphi}{h^3 \theta_s^2}, \qquad \theta_s^2 = \frac{K_c^2}{p^2 \beta^2}, \\ \varrho(p) = K_m p \cos \varphi, \qquad K_m = \frac{1}{B e}.$$

$\varphi$  étant l'angle moyen de la trajectoire avec le plan d'observation,  $K_c$  la constante de diffusion multiple du milieu,  $p$  la quantité de mouvement de la particule.

$\mathbb{W}$  et  $\mathbb{Y}$  sont des matrices symétriques d'ordre  $M-1$  dont les éléments qui ne dépendent que de  $M$ , peuvent être déterminés explicitement.

Soient  $y^* = y_\mu + e_\mu$  les valeurs mesurées des ordonnées  $y_\mu, d_\mu^*$  leurs différences secondes, les erreurs  $e_\mu$  affectant la mesure de  $y_\mu$  étant de

moyenne nulle, de variance  $\varepsilon^2$ , non corrélées et indépendantes de  $\gamma_\mu$ . La distribution des  $d_\mu^*$  est alors donnée par :

$$\Phi^*(d_\mu^*, p) = \left[ \frac{C(p)}{2\pi} \right]^{(M-1)/2} |\Re^*|^{1/2} \exp \left[ -\frac{1}{2} C(p) \sum_{\mu, \nu=1}^{M-1} \Re_{\mu\nu}^* \left( d_\mu^* + \frac{\hbar^2}{\varrho(p)} \right) \times \right. \\ \left. \left( d_\nu^* + \frac{\hbar^2}{\varrho(p)} \right) \right] \quad (1)$$

avec :

$$\Re^{*-1} = \Re^{-1} (I + \varepsilon^2 C(p) \mathbb{I}) ,$$

distribution qui dépend du paramètre  $p$  par l'intermédiaire de  $\varrho(p)$  et de  $C(p)$ .

D'après la méthode du maximum de vraisemblance, un ensemble de  $d_\mu^*$  étant donné, la meilleure estimation de  $p$  est fournie par la résolution de l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial p} \Phi^*(d_\mu^*, p) = 0$$

et peut être affectée d'une erreur statistique :

$$\varepsilon_p = \left[ E \left\{ \left( \frac{\partial}{\partial p} \log \Phi^*(d_\mu^*, p) \right)^2 \right\} \right]^{-1/2} .$$

L'application de cette méthode à la distribution (1) conduit à l'équation :

$$P_6(x) - \varepsilon^2 C(x) Q_6(x) = 0 \quad (2)$$

où :

$$x = \frac{p}{m c} , \quad C(x) = \frac{12 m^2 c^2 \cos^3 \varphi}{\hbar^3 K_c^2} \frac{x^4}{1+x^2} ,$$

$$P_6(x) = x^6 + A x^5 + (B + 2) x^4 + 3 A x^3 + (C + 3 B) x^2 + 2 B ,$$

$$Q_6(x) = 2 D x^6 + 3 E x^5 + (4 D + F + G) x^4 + 7 E x^3 + 3 (G + F) x^2 + 2 G .$$

et :

$$A = \frac{\hbar^2}{m c \hbar_m \cos \varphi} \frac{\Sigma \mathcal{I}_\nu d_\nu^*}{\Sigma \Re_{\mu\nu} d_\mu^* d_\nu^*} , \quad B = - \frac{(\hbar^3 K_c^2 M - 1)}{12 m^2 c^2 \cos^3 \varphi} \frac{1}{\Sigma \Re_{\mu\nu} d_\mu^* d_\nu^*} ,$$

$$C = \frac{\hbar^4}{m^2 c^2 K_m^2 \cos^3 \varphi} \frac{\mathbb{I}}{\Sigma \Re_{\mu\nu} d_\mu^* d_\nu^*} , \quad D = \frac{\Sigma \mathcal{K}_{\mu\nu} d_\mu^* d_\nu^*}{\Sigma \Re_{\mu\nu} d_\mu^* d_\nu^*} ,$$

$$E = \frac{\hbar^2}{m c K_m \cos \varphi} \frac{\Sigma \mathcal{I}_\nu d_\nu^*}{\Sigma \Re_{\mu\nu} d_\mu^* d_\nu^*} , \quad F = \frac{\hbar^4}{m^2 c^2 K_m^2 \cos^2 \varphi} \frac{\Gamma}{\Sigma \Re_{\mu\nu} d_\mu^* d_\nu^*} ,$$

$$G = - \frac{\hbar^3 K_c^2}{12 m^2 c^2 \cos^3 \varphi} \frac{\text{Tr } \mathbb{I}}{\Sigma \Re_{\mu\nu} d_\mu^* d_\nu^*} , \quad \mathcal{K} = \Re \mathbb{I} ,$$

$$\mathcal{I}_\nu = \sum_{\mu=1}^{M-1} \Re_{\mu\nu} , \quad \mathcal{I}_\nu = \sum_{\mu=1}^{M-1} \mathcal{K}_{\mu\nu} , \quad \mathbb{I} = \sum_{\mu, \nu=1}^{M-1} \Re_{\mu\nu} , \quad \Gamma = \sum_{\mu, \nu=1}^{M-1} \mathcal{K}_{\mu\nu} .$$



Les approximations suivantes ont été faites lors de l'établissement de l'équation (2):

$$(I + \varepsilon^2 C(x) \mathbb{I})^{-1} \simeq I - \varepsilon^2 C(x) \mathbb{I},$$

$$|I + \varepsilon^2 C(x) \mathbb{I}| \simeq 1 + \varepsilon^2 C(x) \text{Tr } \mathbb{I},$$

approximations justifiées si le coefficient sans dimensions  $\varepsilon^2 C(x)$  est suffisamment petit par rapport à l'unité.

Deux seulement des dix solutions de (2) ont une signification physique, correspondant aux deux signes possibles de la charge.

Des expériences sont en cours pour tester l'application de cette méthode à la mesure d'énergies dans l'émulsion photographique nucléaire, en présence de champs magnétiques de quelques centaines de kilogauss.

Ce travail a bénéficié de l'aide financière de la «Commission pour la Science Atomique du Fonds National Suisse».

Un article plus complet paraîtra prochainement.

### **Problèmes posés par l'étude des clichés d'une chambre à bulles opérant avec un faisceau d'électrons\*)**

par R. WEILL et E. MALAMUD

(Laboratoire de Recherches Nucléaires E.P.U.L., Lausanne)

et G. J. Mc. EWEN

(Laboratory of Nuclear studies, Cornell university (Ithaca; N-Y))

Les conclusions qui suivent se rapportent à l'étude de trajectoires d'électrons et de positons de 680 MeV, observées dans une chambre à bulles à propane de 6" de diamètre, placée dans un champ magnétique de 7350 gauss. Le faisceau pénètre dans la chambre à travers une paroi de duraluminium de 0,64 cm soit 0,08 longueur de rayonnement (ces résultats seront publiés prochainement sous une forme beaucoup plus générale).

On sait que la traversée de milieux matériels par des électrons et positons produit une perte d'énergie due à l'émission de photons de Bremsstrahlung. Cette perte d'énergie est caractérisée par l'existence de très grandes fluctuations, contrairement à ce qui se passe dans le cas des particules de masse plus élevées, pour lesquelles intervient seulement la perte d'énergie par ionisation.

\*) Financé par le programme commun de «l'Office of Naval Research» et de la «Commission Américaine pour l'Energie Atomique» d'une part, et la «Commission Suisse pour la Science Atomique», d'autre part.

Le calcul montre que des électrons d'énergie initiale de 680 MeV auront une énergie moyenne de 651 MeV (pour des critères d'observation qui seront précisées un peu plus loin) la distribution de l'énergie étant caractérisée par un écart-type de 57 MeV (calculé d'après HEITLER<sup>1</sup>)).

Remarquons que des protons de 680 MeV, traversant la même paroi, auraient à la sortie une énergie de 676 MeV avec un écart-type d'environ 2 MeV (calculé d'après LANDAU<sup>2</sup>)).

La mesure d'un libre-parcours-moyen, pour un type d'interaction donné, nécessite la mesure de la longueur des traces «primaires» observées. Dans le cas d'électrons l'existence de tout un spectre d'énergie, donc d'une distribution des courbures des trajectoires observées, nécessite le choix de certains critères qui caractériseront les traces dites primaires. (Dans notre cas nous avons considéré comme traces primaires, celles qui ont une flèche comprise entre 0 et 3 mm; ces valeurs sont celles observées en projection, l'agrandissement étant de 3,08.)

Le spectre d'énergie des traces primaires dépendra de ces critères; pour le calculer il faut faire intervenir la diffusion multiple coulombienne qui ajoute une contribution aléatoire, petite mais non négligeable, à la courbure magnétique. On se rend compte facilement que la déformation des traces, ou distorsion, résultant des mouvements du liquide et du déplacement des bulles, modifiera le spectre des énergies des «primaires», car elle fera entrer ou sortir des classes considérées un certain nombre de trajectoires. On introduira cette distorsion dans les calculs, en ajoutant sa contribution  $d$  aux flèches.

Le calcul montre que l'énergie moyenne  $\bar{E}$  varie de 647 à 666 MeV, lorsque le paramètre distorsion varie de  $-1$  à  $+1$  mm. Dans nos conditions de travail  $d$  est compris entre  $-0,7$  et  $-0,4$  mm,  $\bar{E}$  peut donc être considéré comme constant.

Pour déterminer la valeur de  $d$  correspondant aux conditions expérimentales, on procédera de la façon suivante: on calcule la distribution des flèches à partir de la distribution des énergies après la traversée de la paroi; on tient compte de la diffusion multiple dans la chambre qui se superpose à la courbure magnétique liée à l'énergie. La distorsion  $d$  intervient comme un paramètre en fonction duquel on peut représenter l'histogramme des flèches et sa moyenne.

On comparera ces grandeurs aux mesures de flèches effectuées sur les trajectoires observées, ce qui permettra d'en déduire la valeur de  $d$ .

L'existence du spectre des énergies amène à une correction du nombre des événements observés. En effet, celui-ci doit être rapporté à la longueur totale de trajectoires primaires, pour en déduire un libre-parcours moyen. Or, les trajectoires primaires sont celles, observées sur toute la longueur de la chambre, satisfaisant aux critères choisis. Les «événements» eux

peuvent se produire à n'importe quelle distance de l'entrée. Il est donc nécessaire d'affecter chaque évènement d'un « poids statistique » fonction de sa distance à l'entrée  $l$ , qui est la probabilité qu'une trajectoire observée sur une distance  $l$ , satisfasse aux critères des primaires, sur la longueur totale  $L$ .

Ces poids statistiques sont assez sensibles à la distorsion. Pour  $d$  variant de  $-1$  mm à  $0$  mm, ils passent de  $0,982$  à  $0,915$ . Ils semblent par contre ne dépendre que fort peu (moins de  $2\%$  en valeur relative) de la façon dont la distorsion varie avec la longueur de trajectoire (cette variation est difficile à mesurer).

Des programmes permettant le calcul de la distribution des énergies, de celle des flèches et des poids statistiques ont été écrits. Ils sont utilisables par la calculatrice électronique « Zebra ».

Si l'on considère une paroi d'entrée de  $0,01$  longueur de rayonnement ( $0,08$  cm) on voit alors que l'énergie moyenne, comme les poids statistiques, deviennent indépendants de la distorsion dans de très larges limites.

Pour  $d$  compris entre  $-1$  et  $0$  mm les poids statistiques seront égaux à  $0,995$  alors que  $\bar{E}$  ne variera que de  $672$  à  $675$  MeV pour  $d$  compris entre  $-1$  mm et  $+1$  mm. Toutefois la réalisation de parois d'entrées d'épaisseurs aussi réduites présente des difficultés techniques, en particulier dans le cas des chambres à bulles à propane qui travaillent sous une pression de  $30$  atmosphères.

#### *Bibliographie*

<sup>1)</sup> HEITLER, Quantum Theory of Radiation (Oxford 1954, p. 378).

<sup>2)</sup> L. LANDAU, Journal of Physics 8, 201 (1944).

### **Annihilation en vol et bremsstrahlung des positons de 650 MeV dans le propane\*)**

par E. MALAMUD et R. WEILL

(Laboratoire de Recherches Nucléaires E.P.U.L., Lausanne)

et J. G. McEWEN

(Laboratory of Nuclear Studies, Cornell University, Ithaca, N.-Y.)

Ce rapport donne les résultats préliminaires d'une deuxième irradiation, ceux de la première ayant déjà été publiés<sup>1)</sup>. Le faisceau  $\gamma$  du

---

\*) Financé par le programme commun de « l'Office of Naval Research » et de la « Commission Américaine pour l'Energie Atomique » d'une part et la « Commission Suisse pour la Science Atomique » d'autre part.

synchrotron de CORNELL, d'énergie de pointe d'environ 1 GeV, traverse une cible de cuivre placée dans l'entrefer d'un spectrographe à paires. Les électrons produits dans la cible sont séparés d'après leur énergie. Un collimateur situé 6 mètres plus loin, sélectionne un faisceau de  $680 \pm 10$  MeV qui pénètre dans une chambre à bulles à propane de 15 cm de diamètre placée dans un champ magnétique de 7350 gauss. Il suffit de renverser la direction du champ magnétique du spectrographe à paires pour remplacer les électrons par des positons de même énergie.

La deuxième irradiation présente les avantages suivants par rapport à la première :

1. La fenêtre d'entrée du faisceau dans la chambre à bulles a été ramenée de 0,3 à 0,08 longueur de rayonnement. Ceci a pour effet de diminuer d'un facteur 4 la dispersion de l'énergie des particules dans la chambre, et d'un facteur 2 les corrections dites de « poids statistiques » à apporter au nombre total d'événements. Ces grandeurs sont définies dans le résumé précédent<sup>2)</sup>.

2. Lors de la seconde irradiation, la chambre à bulles a été déclanchée toutes les 3 secondes, par périodes de plusieurs jours. Ceci a permis de travailler dans des conditions de fonctionnement stables, et de ramener l'intervalle de temps séparant l'entrée du faisceau de la prise des clichés à 500  $\mu$ sec.

La dimension des bulles est alors réduite, ce qui permet des mesures d'énergie plus précises et diminue la distorsion.

3. La précision statistique a été accrue. La deuxième irradiation comporte environ 44 km de trajectoires. Les résultats publiés ici se rapportent aux 11 km dépouillés jusqu'à aujourd'hui. La première irradiation comportait 2,6 km de traces.

Les différentes interactions étudiées sont les suivantes :

#### 1. Annihilation en vol des positons :

Ce phénomène correspond à la disparition soudaine d'une trace sur un cliché. Remarquons que l'émission d'un photon de bremsstrahlung d'énergie pratiquement égale à celle du positon initial donnera lieu à un événement parasite de même aspect. La valeur de cet effet parasite se détermine à partir du nombre d'événements du type annihilation, que l'on observe sur les trajectoires d'électrons.

La section efficace totale pour l'énergie de 650 MeV est la suivante :

positons: 309 événements	$1,71 \pm 0,10$ mb/électron
électrons: 2 événements	$0,13 \pm 0,09$ mb/électron
section efficace réelle	$1,58 \pm 0,14$ mb/électron

Ces valeurs incluent une correction de « poids statistique » d'environ 6%.

Ce résultat doit être comparé avec les valeurs théoriques pour l'annihilation en deux photons de 1,42 mb/électrons, calculée d'après HEITLER<sup>3)</sup>.

Cependant dans cette expérience on n'observe pas le nombre de photons d'annihilation et une correction de radiation correspondant à l'émission de 3, 4, 5, ... photons, calculée d'après JOSEPH<sup>4)</sup>, amène les résultats expérimentaux en bon accord avec les valeurs théoriques. Ces résultats confirment donc qualitativement l'existence d'une correction de radiation, mais la précision statistique n'est pas encore suffisante pour l'assurer quantitativement.

## 2. Bremsstrahlung:

Nous n'avons considéré que les émissions de photons de haute énergie, c'est-à-dire ceux pour lesquels  $v > 0,90$  avec  $v = k/E_0$ ;  $k$  = énergie du photon,  $E_0$  énergie du positon primaire. Sur les clichés, ces événements se marquent sous la forme d'un brusque changement de courbure. Si l'énergie restante est inférieure à une dizaine de MeV, la trace du positon s'arrêtera dans la chambre et l'énergie secondaire sera mesurée dans ce cas à partir de son parcours.

La section efficace différentielle de bremsstrahlung des positons pour des valeurs de  $v$  variant de 0,02, pour  $v$  compris entre  $v = 0,90$  et  $v = 1,00$  est donnée dans le tableau suivant, provenant de l'analyse de 1400 événements.

$v$	$\sigma_{\text{exp}}$ (mb/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> molécule)	$\sigma_{\text{théorique}}$
0,90-0,92	$33,2 \pm 2,2$	30,1
0,92-0,94	$29,7 \pm 2,1$	28,8
0,94-0,96	$29,7 \pm 2,1$	27,2
0,96-0,98	$24,7 \pm 1,9$	24,8
0,98-1,00	$22,5 \pm 1,8$	18,9

Les valeurs théoriques sont calculées par intégration du spectre de BETHE-HEITLER par OLSEN<sup>5)</sup>, pour le carbone et l'hydrogène et du spectre de WHEELER-LAMB<sup>6)</sup> pour les électrons.

La résolution sur l'énergie dépend de la valeur de  $v$ , mais est suffisante pour permettre de diviser les derniers 2% du spectre en 5 classes. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant.

$\sigma$  théorique 1 se calcule à partir des spectres de BETHE-HEITLER et de WHEELER-LAMB.  $\sigma$  théorique 2 fait intervenir la relation de SAUTER-FANO<sup>7)</sup> valable pour la fin du spectre. Cette dernière relation est plus



correcte car elle tient compte de la faillite de l'approximation de BORN lorsque le positon secondaire a une énergie très faible. Les résultats rapportés dans le tableau suivant montrent la difficulté de déterminer la valeur finie de la fin du spectre de Bremsstrahlung dans le cas de milieu à  $Z$  peu élevé.

$v$	$\sigma_{\text{exp}}$ (mb/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> molécule)	$\sigma_{\text{th 1}}$	$\sigma_{\text{th 2}}$
0,980–0,984	$5,3 \pm 1,0$	4,52	4,52
0,984–0,988	$6,4 \pm 1,0$	4,29	4,29
0,988–0,992	$4,6 \pm 0,9$	3,92	3,98
0,992–0,996	$2,9 \pm 0,7$	3,32	3,54
0,996–1,000	$2,9 \pm 0,7$	2,08	2,60

### 3. Bremsstrahlung dans le champ d'un électron:

Environ 20% des bremsstrahlungs se produisent dans le champ des électrons atomiques. Une petite fraction de ceux-ci peuvent être repérés comme bremsstrahlung dans un champ électronique: c'est ceux où l'électron de recul reçoit une énergie suffisante pour donner lieu à une trace visible. On a considéré ceux de ces événements pour lesquels le recul a un moment supérieur à 2 MeV/c afin de ne pas introduire de biais de dépouillement, car on a tendance à manquer les événements correspondant à des moments plus petits. On a trouvé 28 événements correspondant à cette condition. Si l'on admet que la distribution des électrons de recul dans le bremsstrahlung positon-électron est la même que celle des électrons, lors de la production de paires dans le champ d'électron (triplet), et que l'on applique alors des calculs de SUH et BETHE<sup>8)</sup>, on obtient un nombre théorique de 16.

Nous remercions nos observatrices en Suisse et aux Etats-Unis pour leur dépouillement consciencieux.

### Bibliographie

- <sup>1)</sup> E. MALAMUD et R. WEILL, *Helv. Phys. Acta* **33**, 991 (1960).
- <sup>2)</sup> R. WEILL, E. MALAMUD, et J. G. MC. EWEN, *Helv. Phys. Acta* **34**, 495 (1961).
- <sup>3)</sup> W. HEITLER, *Quantum theory of radiation*, 3<sup>e</sup> édition; Oxford (1954), p. 270.
- <sup>4)</sup> J. JOSEPH, Ph. D. Thesis (unpublished) Univ. of Iowa (1956).
- <sup>5)</sup> H. OLSEN, *Phys. Rev.* **9**, 1355 (1955).
- <sup>6)</sup> J. A. WHEELER and W. E. LAMB, *Phys. Rev.* **55**, 858 (1939), and *Phys. Rev.* **101**, 1836 (1956).
- <sup>7)</sup> As given by H. W. KOCH and J. W. MOTZ, *Rev. of Mod. Phys.* **31**, 920 (1959).
- <sup>8)</sup> K. S. SUH and H. A. BETHE, *Phys. Rev.* **115**, 672 (1959).



## On a Composite Model of Pion

by H. BANERJEE

(Institut de Physique Théorique, Genève)

NAMBU and JONA-LASINIO<sup>1)</sup> have recently developed a theory of nucleons and mesons. They start from a basic Lagrangian

$$L = -\bar{\psi} \gamma_{\mu} \partial_{\mu} \psi + g_0 [(\bar{\psi} \psi)^2 - (\bar{\psi} \gamma_5 \psi)^2], \quad (1)$$

which is invariant under  $\gamma_5$ -gauge transformation and obtain an equation for the mass 'm' of the nucleon by linearising the field equation in a 'self-consistent' way. The non-trivial solution  $m \neq 0$  is determined by the self-consistency condition. The invariance of the Lagrangian under the  $\gamma_5$ -gauge group together with the self-consistency condition seems to guarantee the vanishing of the pion mass in the first approximation. Another consequence of the invariance property is that the expectation value of the axial vector current between two single nucleon states is divergenceless.

We have investigated the relevance of the requirement of invariance of the Lagrangian under  $\gamma_5$ -gauge transformation with regard to the vanishing of the pion mass and the divergenceless expectation value of the axial vector current. We have chosen a Lagrangian of the form

$$L = -\bar{\psi} \gamma_{\mu} \partial_{\mu} \psi + [g_s^0 (\bar{\psi} \psi)^2 - g_p^0 (\bar{\psi} \gamma_5 \psi)^2] + [g_s (\bar{\psi} \boldsymbol{\tau} \psi)^2 - g_p (\bar{\psi} \boldsymbol{\tau} \gamma_5 \psi)^2] \quad (2)$$

which is the obvious generalization of (1) in the isotopic spin space. The 'self consistency condition' for the nucleon mass now reads as:

$$1 = - \frac{2i(7g_s^0 + g_p^0 - 3g_s + 3g_p)}{(2\pi)^4} \int \frac{d^4 p}{p^2 + m^2 - i\varepsilon} F(p, A), \quad (3)$$

where  $F(p, A)$  is a suitable cut-off factor. The condition for the existence of pion of zero mass is:

$$1 = - \frac{2i(9g_p^0 + g_s^0 - g_s - g_p)}{(2\pi)^4} \int \frac{d^4 p}{p^2 + m^2 - i\varepsilon} F(p, A). \quad (4)$$

The self consistency condition (3) together with

$$3(g_p - g_s^0) - (g_p^0 - g_s) = 0 \quad (5)$$

will guarantee the vanishing of pion mass. Thus, in the lowest approximation, the invariance of the Lagrangian under  $\boldsymbol{\tau} \gamma_5$ -gauge transformation, for which

$$g_p^0 = g_s, \quad g_s^0 = g_p$$

is a sufficient but not necessary condition for the vanishing of the pion mass. It is, however, difficult to say whether the relation (5) among the coupling constants would guarantee pion of zero mass in higher approximations.

The expectation value of the axial vector current may be written as

$$\begin{aligned} \langle p' | \bar{\psi} \boldsymbol{\tau} i \gamma_\lambda \gamma_5 \psi | p \rangle &= \bar{U}_{p'} \boldsymbol{\Gamma}_{\lambda 5} u_p \\ \boldsymbol{\Gamma}_{\lambda 5} &= \boldsymbol{\tau} [i \gamma_\lambda \gamma_5 F_1(q^2) + \gamma_5 q_\lambda F_2(q^2)] \end{aligned} \quad (6)$$

with  $q = p' - p$ . One can show from the integral equation satisfied by the vertex-function  $\boldsymbol{\Gamma}_{\lambda 5}$  in the lowest order approximation that

$$F_2(q^2) = \frac{2m}{q^2} (1 + m_\pi^2 f(q^2))^{-1} \cdot F_1(q^2) \quad (7)$$

where ' $m$ ' is the nucleon mass and  $m_\pi$  the pion mass. The function  $f(q^2)$  has a well-defined value as  $m_\pi$  tends to zero. It is thus apparent from equations (6) and (7) that our expectation value is exactly of the form required by the conservation of axial vector current provided the mass of the pion is zero. This holds in our approximation even if the basic Lagrangian (2) is not invariant under  $\gamma_5$ -gauge transformation.

#### Reference

- <sup>1)</sup> Y. NAMBU, G. JONA-LASINIO, Phys. Rev. 122, 345 (1961).

## Supersymmetries and Essential Observables

by J. M. JAUCH and B. MISRA

(Institut de Physique Théorique de l'Université de Genève)

A symmetry transformation of a quantum mechanical system is a unitary or antiunitary transformation which leaves the time evolution invariant. Physical systems with superselection rules allow special kinds of symmetry transformations characterized by the property of leaving *all* the observables invariant. We have called these transformations *supersymmetries*.

The following properties of supersymmetries have been established:

- (1) Supersymmetries are always unitary transformations.
- (2) They exist if and only if the system has superselection rules.
- (3) They form an abelian group if and only if the system has, at least, one complete set of commuting observables.

Whenever the supersymmetry group is non trivial there exist so called *essential observables*. Loosely speaking, they are defined as those observables which must be represented in every complete set of commuting observables.

The precise definition of essential observables is as follows:

let  $\mathfrak{A}_i$  ( $i \in I$ ) be the class of all maximal abelian Von Neumann algebras generated by observables. The intersection

$$\mathfrak{Q} \equiv \bigcap_i \mathfrak{A}_i$$

is also a von Neumann algebra called the *core*. The observables contained in (or affiliated with) the core are the essential observables.

We have shown that the core is identical with the center of the algebra of all observables, provided there exists at least one maximal abelian algebra generated by observables.

Examples of supersymmetries are the following types of transformations:

(1) Iteration of time – reversal transformation. It reverses the sign of a spinorfield and corresponds to the superselection rule discovered by WICK, WIGHTMAN and WIGNER.

(2) Rotation around any axis by  $360^\circ$ . This too reverses the sign of a spinorfield.

(3) Scalar gauge transformations of the electromagnetic field. It leads to the supersymmetry with respect to the charge. The charge operator becomes an essential observable. Any operator which does not commute with the charge cannot be an observable.

(4) The permutations of identical particles. The condition that they be represented by an abelian group leads to the conclusion that this representation is either the symmetric or the antisymmetrical one, or a superposition of the two. Intermediate statistics is thereby excluded. The essential observable in this case is the projection into one of the subspaces corresponding to Fermi-Dirac or Bose-Einstein statistics.

### Structure de treillis de certaines observables quantiques

par C. PIRON\*)  
(Lausanne, Genève)

*Introduction:* Les observables que l'on considère ci-dessous sont les projecteurs  $P$ :

$$P^\dagger = P^2 = P.$$

---

\*) Recherche financée par le Fonds National Suisse.

Ce sont des mesures dont la réponse du système peut se traduire par oui ou non qu'on appelle des propositions. On se propose de construire une théorie axiomatique de l'ensemble  $\tau$  des propositions relatives à un système physique bien défini. Soit  $a \in \tau$ , on dira que  $a$  est vrai si la mesure de  $a$  donne la réponse oui avec la probabilité 1 ( $\langle P_a \rangle = 1$ ). Dans ce cas, le système n'est pas perturbé par la mesure de  $a$ .

*Les axiomes:* On donne tout d'abord le système d'axiomes proposé (réf. BIRKHOFF et von NEUMANN<sup>1</sup>) que l'on discute ensuite:

1.  $\tau$  est ordonné par l'implication logique  $a \Rightarrow b$  que l'on note  $a \leq b$ :

$$a \leq b \quad \text{et} \quad b \leq a \Leftrightarrow a = b,$$

$$\forall a, b, c \in \tau$$

$$a \leq b \quad \text{et} \quad b \leq c \Rightarrow a \leq c,$$

2.  $\forall a \in \tau, \quad \exists 0 \leq a \leq u.$

3.  $\tau$  est un treillis:

$\forall a, b \in \tau, \quad \exists a \cup b$  le plus petit majorant commun à  $a$  et  $b$   
et  $\exists a \cap b$  le plus grand minorant commun à  $a$  et  $b$  ( $x$  est majorant de  $y$  si  $y \leq x$ ).

4.  $\tau$  est complémenté:

$$\forall a \in \tau, \quad \exists a' \quad \text{tel que} \quad a' \cup a = u, \quad a' \cap a = 0.$$

5.  $\tau$  est modulaire:

$$a \leq b, \quad a \cap c = b \cap c \quad \text{et} \quad a \cup c = b \cup c \Leftrightarrow a = b,$$

$$\forall a, b, c \in \tau.$$

6. Les chaînes de  $\tau$  sont finies:

La suite

$$\dots < a_n < a_{n+1} \dots < a_{n+j} < a_{n+j+1} \dots$$

est nécessairement finie.

Ces six axiomes ont été discutés par BIRKHOFF et von NEUMANN<sup>1</sup>), nous voulons ici ajouter deux remarques.

a)  $a \cap b$  est vrai si  $a$  et  $b$  sont vrais tous deux à la fois, l'appareil de mesure de  $a \cap b$  se compose des appareils de mesure de  $a$  et de  $b$ . Un tel appareil ne perturbe pas le système si  $a \cap b$  est vrai. En terme de projecteurs on démontre facilement que:

$$P_{a \cap b} = \lim_{n \rightarrow \infty} (P_a P_b)^n.$$

$a \cup b$  est vrai s'il est impossible d'obtenir la réponse non à la fois pour  $a$  et  $b$ . Mais les appareils de mesure de  $a$  et  $b$ , perturbant le système même si  $a \cup b$  est vrai, ne constituent pas un appareil de mesure pour  $a \cup b$ . L'axiome 3 implique donc l'existence d'un tel appareil.

b) L'axiome 5 de modularité peut s'exprimer de plusieurs façons, nous avons choisi une forme qui met en évidence le côté logique. Il permet le raisonnement par l'absurde, en effet soit  $a$  et  $b$  deux propositions quelconques et  $a'$  le complément de  $a$ . On a alors:

$$\begin{aligned} a \leq a \cup b \quad \text{et} \quad (a \cup b) \cup a' &= (a \cup a') \cup b = \\ &= u \cup b = u = a \cup a' \quad \text{et} \quad \text{si} \quad (a \cup b) \cap a' = 0 \end{aligned}$$

de 5 on tire  $a \cup b = a \Rightarrow b \leq a$

et si de plus  $b \cup a' = n$  alors  $b = a$ .

*Conclusion:* On démontre [réf. 2)] que tout ensemble qui satisfait aux axiomes 1 à 6 est union directe de géométries projectives irréductibles  $g_n$  de dimension  $n$ . Si  $\tau_1$ , et  $\tau_2$  sont deux treillis, l'union directe est définie par les couples  $(x_1, x_2)$  avec:

$$(x_1, x_2) \leq (y_1, y_2) \quad \text{si} \quad x_1 \leq y_1, \quad y_2 \leq y_2.$$

De plus un  $g_n$  est isomorphe au treillis des sous-espaces vectoriels d'un espace vectoriel de dimension  $n + 1$  (pour  $n > 2$ ). Si  $a$  et  $b$  sont des points de  $g_n$  (sous-espaces vectoriels de dimension 1) on a la condition de FANO, il existe un point P.C. tel que<sup>3)</sup>:

$$a \cup b = a \cup c = b \cup c.$$

C'est le principe de superposition (de complémentarité) qui n'est donc pas valable dans le cas général. On retrouve ainsi l'espace des états quantiques (avec règles de superselections) mais de plus l'espace de phase classique apparaît comme cas particulier où  $\tau$  est l'union directe de  $g_1$ . Dans ce cas  $\tau$  est distributif:

$$a \cap (b \cup c) = (a \cap b) \cup (a \cap c).$$

#### *Bibliographie*

- <sup>1)</sup> G. BIRKHOFF et J. VON NEUMANN, *An. Math.* 37, 823 (1936).
- <sup>2)</sup> DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, *Leçons sur la théorie des treillis* (Gauthiers-Villars, 1953).
- <sup>3)</sup> D. FINKELSTEIN, J. M. JAUCH et D. SPEISER, <sup>1</sup> Notes on quaternions quantum mechanics. CERN, 7 (1959).

## Antilinear Field Operators (Fields of the 2<sup>nd</sup> kind)

by M. GUENIN and E. C. G. STUECKELBERG\*)  
(Universities of Geneva and Lausanne)

In a previous communication<sup>1)</sup> and in a series of articles<sup>2) 3) 4)</sup> (referred to as I, II, III), we have shown, that *quantum theory in real Hilbert space* (RHS) is isomorphic to the conventional theory in *complex Hilbert space* (CHS). RHS has the advantage to unify *unitary operators* ( $\rightleftharpoons$  *orthochronous Lorentz transformations* (L's)) and *antiunitary operators* ( $\rightleftharpoons$  *pseudochronous L's*) into one group ( $O \rightarrow L$ ) of *orthogonal transformations*.

As it has been shown in III, fields may be *linear operators* in CHS ( $\rightleftharpoons$  *fields of the 1<sup>st</sup> kind, commuting with  $J$  ( $\rightleftharpoons i = \sqrt{-1}$ )*) or *antilinear operators* ( $\rightleftharpoons$  *fields of the 2<sup>nd</sup> kind, anticommuting with  $J$* ).

In the 2<sup>nd</sup> case, the development

$$\bar{\psi}(x) = \mathbf{S}_{\varphi'} \varphi'(x) \bar{a}_{\varphi'} + \mathbf{S}_{\chi'} \chi'^T(x) \bar{b}_{\chi'}^T = \psi(x) \bar{K} \quad (1)**$$

in terms of complete sets  $\{\varphi'\}$  and  $\{\chi'\}$  of orthonormal positive frequency wave packets (depending on  $J$ ) shows, that it is necessary to *identify the sets* ( $\varphi' = \chi'$ ). Thus *particle states*  $\{\varphi'\}$  and *antiparticle states*  $\{\chi'\}$  have to be *chosen identical*.

For scalar fields  $\bar{\psi}(x)$  the c-number (anti-)commutation relations ((A)CR's) following from (III 2.16) lead to algebraic contradictions.

For spinor fields  $\bar{\psi}^A(x)$ , the (A)CR's are, formally, identical with the rules for fields of the 1<sup>st</sup> kind  $\psi^A(x)$  (III 8.12) and (III 8.13). (However (III 8.14, 2<sup>nd</sup> kind) is now  $-\alpha_1 \mp \alpha_2 = 1$ ).

The CR's lead to an energy-spectrum without lower or upper limit and are thus to be excluded for thermodynamical reasons. The ACR's imply:

$$\bar{a}_{\varphi'} \bar{a}_{\varphi''} + \bar{b}_{\varphi'}^T \bar{b}_{\varphi''}^T = \bar{a}_{\varphi'} \bar{b}_{\varphi''}^T + \bar{a}_{\varphi''} \bar{b}_{\varphi'}^T = \bar{b}_{\varphi'}^T \bar{a}_{\varphi''} + \bar{b}_{\varphi''}^T \bar{a}_{\varphi'} = 0, \quad (2)$$

$$\bar{a}_{\varphi'} \bar{a}_{\varphi''}^T + \bar{b}_{\varphi''} \bar{b}_{\varphi'}^T = \bar{b}_{\varphi'}^T \bar{b}_{\varphi''} + \bar{a}_{\varphi''}^T \bar{a}_{\varphi'} = \delta_{\varphi' \varphi''}, \quad (3^{(1)})$$

$$\bar{a}_{\varphi'} \bar{b}_{\varphi''} + \bar{a}_{\varphi''}^T \bar{b}_{\varphi'}^T = 0. \quad (3^{(0)})$$

We have found a representation of this algebra, in which

$$\bar{J} = j \times (1 \times 1) \times (1 \times 1) \times \dots, \quad \bar{K} = k \times (1 \times 1) \times (1 \times 1) \times \dots \quad (4)**$$

\*) Supported by the Swiss National Research Fund.

\*\*) We denote with  $\bar{a}$  operators which anticommute with  $\bar{J}$ .



The representation is

$$\begin{aligned}\bar{a}_{\varphi(e)} &= k \times \sigma \times \sigma \times \cdots \times \sigma \times \alpha \times \tau \times \tau \times \cdots, \\ \bar{b}_{\varphi(e)} &= k \times \sigma \times \sigma \times \cdots \times \sigma \times \beta \times \tau \times \tau \times \cdots,\end{aligned}\tag{5}$$

where  $\sigma, \tau, \alpha$  and  $\beta$  are '4 by 4' matrices (which can *not* be written) as Kronecker-products of the '2 by 2' matrices  $1, j, k, l, a^*$  (as it was the case for fields of the 1<sup>st</sup> kind)

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \tau = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{7}$$

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \beta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{8}$$

If we require *charge-conjugation covariance*

$$\bar{\psi}^A(x) = O_{(C)}^T \bar{\psi}^A(x) O_{(C)} = \bar{\psi}^{TA}(x) \tag{9}$$

for *momentum energy* ( $\check{\Pi}^\mu = \check{\Pi}^\mu$ ) and *charge* ( $\check{Q} = -Q$ ), the eigenvalues in a given packet  $\varphi'$  are  $\check{Q}'_{\varphi'} = \{0, -1, 1, 0\}$  and (aside from a negative zero point contribution)  $\check{\Pi}'^\mu_{\varphi'} = k'^\mu \{0, 1, 1, 2\}$ . *These eigenvalues are identical with those for fields of the 1<sup>st</sup> kind.*

We mention, that the gauge transformation  $\check{\bar{\psi}} = e^{\check{J}^A} \bar{\psi}$  is generated by

$$[-\check{J}(\sin(\pi Q/2))^2, \bar{\psi}^A(x)] = -\check{J} \bar{\psi}^A(x) \tag{10}$$

instead of

$$[\check{J} Q, \psi^A(x)] = \check{J} [Q, \psi^A(x)] = -\check{J} \psi^A(x) \tag{11}$$

for fields of the 1<sup>st</sup> kind\*\*).

The question, we should like to answer is: *Are antilinear fields realised in nature?* If this is not the case, it should be possible to show, either

\*)  $1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad j = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad k = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad l = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad a = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$  (6)

\*\*) Note added in proof: The most general gauge transformation is

$$[\check{J} f(Q), \bar{\psi}^A(x)] = -\check{J} \bar{\psi}^A(x); \quad f(Q) + f(Q+1) = -1. \tag{12}$$

*that no interaction theory involving antilinear fields can be set up, or, that interaction theory involving antilinear fields leads to the same physical results as conventional theory of linear fields.*

### References

- 1) E. C. G. STUECKELBERG, *Helv. Phys. Acta* **32**, 254 (1959).
- 2) E. C. G. STUECKELBERG, *Helv. Phys. Acta* **33**, 727 (1960), ref. to as I.
- 3) E. C. G. STUECKELBERG and M. GUENIN, *Helv. Phys. Acta* **34**, 621 (1961), ref. to as II.
- 4) E. C. G. STUECKELBERG, M. GUENIN, C. PIRON, and H. RUEGG, *Helv. Phys. Acta* **34**, fasc. 7 (1961), ref. to as III (in press).

## Remarques sur le rôle de la théorie des cumulants en physique théorique

par PH. CHOQUARD

(Institut Battelle, 7, route de Drize, Carouge (Genève))

et

(Laboratoire de Physique, Université de Lausanne)

*Introduction.* Dans sa «Theory of Observations»<sup>1)</sup>, le mathématicien T. N. THIELE, alors directeur de l'observatoire de Copenhague, a introduit les semi-invariants (ou cumulants) en statistique mathématique. Ces fonctions, douées de remarquables propriétés, n'ont trouvé en statistique proprement dite que peu d'applications si l'on en juge d'après un récent ouvrage sur le sujet<sup>2)</sup>. Il est en revanche surprenant que leur intérêt pour la physique théorique n'ait pas été reconnu dès l'origine de la mécanique quantique. Pour s'en convaincre, il suffit d'en donner une définition généralisée, qui soit adaptée à l'analyse fonctionnelle et de mentionner quelques problèmes de physique théorique où leur emploi paraît naturel; si naturel qu'on décèle aisément dans quelles théories modernes un usage *implicite* en a été fait. La reconnaissance de ces cas confirme la puissance de la méthode sans pour autant, nous semble-t-il, en épuiser les possibilités de développements et d'applications.

### Définition des cumulants dans le cadre de l'analyse fonctionnelle

La définition originale des cumulants étant liée à l'algèbre des fonctions intégrables au sens de Stieltjes, il convient d'en étendre la portée à l'algèbre des opérateurs opérant dans un espace fonctionnel en vue des applications à la mécanique quantique. Soit alors  $\mathfrak{A}$  une telle algèbre. Soit  $A, B \in \mathfrak{A}$ ;  $AB - BA \neq 0$  en général. Soit  $|\alpha\rangle$  un système complet dans lequel  $A$  est supposé diagonal.

Soit la fonction génératrice

$$U = \exp(A + \lambda B)$$

où  $\lambda$  est un paramètre et où l'exponentielle d'un opérateur est définie par sa série de puissances. Soit  $\Omega$  une opération linéaire de valeur scalaire définie sur  $\mathfrak{A}$ : par exemple un opérateur de projection. Soit

$$b(\lambda) = \Omega[U]$$

la valeur de la forme linéaire  $\Omega[U]$ . Soit

$$c(\lambda) = \ln b(\lambda) = \ln \Omega[U] \quad (1)$$

on a alors la définition suivante:

Les cumulants, ou semi-invariants  $c_n$  sont les coefficients de  $\frac{1}{n!} \lambda^n$  dans le développement, s'il existe, de  $c(\lambda)$  en série de puissances de  $\lambda$ .

Ces coefficients sont obtenus par dérivation logarithmique de  $b(\lambda)$ :

$$c' = b^{-1} b',$$

$$c'' = b^{-1} b'' - b^{-2} b'^2,$$

$$c''' = b^{-1} b''' - 3 b^{-2} b' b'' + 2 b^{-3} b'^3,$$

on pose après dérivation  $\lambda = 0$ , alors

$$c^{(n)}(0) = c_n,$$

$$b^{(n)}(0) = b_n$$

et l'on obtient, pour les premiers termes:

$$\begin{aligned} c_0 &= \ln b_0, & b_0 &= \exp c_0, \\ c_1 &= b_0^{-1} b_1, & b_0^{-1} b_1 &= c_1, \\ c_2 &= b_0^{-1} b_2 - b_0^{-2} b_1^2, & b_0^{-1} b_2 &= c_2 + c_1^2, \\ c_3 &= b_0^{-1} b_3 - 3 b_0^{-2} b_1 b_2 + 2 b_0^{-3} b_1^3, & b_0^{-1} b_3 &= c_3 + 3 c_2 c_1 + c_1^3, \end{aligned} \quad (2) \quad (2')$$

pour les suivants, voir référence <sup>2)</sup>, p. 69.

Dans la théorie classique où  $A$  et  $B$  commutent, les cumulants sont reliés aux moments successifs de  $B$  engendrés par le développement de  $U$

en puissance de  $\lambda$  et calculés en prenant pour  $\Omega$  l'opération d'espérance mathématique :

$$b(\lambda) = \langle \exp(A + \lambda B) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \langle B^n \exp A \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} b_n$$

c'est-à-dire

$$\begin{aligned} b_n &= \langle B^n \exp A \rangle, \\ &\equiv b_0 \cdot m_n \end{aligned}$$

si l'on définit les moments normés :

$$m_n = \frac{\langle B^n \exp A \rangle}{\langle \exp A \rangle}.$$

Dans le cas d'une algèbre non commutative, on utilise le développement de  $U$  connu en théorie des perturbations sous forme d'une série de produits d'intégrales télescopiques. On forme à cette fin

$$U(z) = \exp z(A + \lambda B)$$

où  $z$  est un paramètre variant de 0 à 1. On pose  $U(z)$  sous la forme

$$U(z) = \exp z A \cdot V(z)$$

et trouve pour  $V(z)$  l'équation

$$\frac{\partial V(z)}{\partial z} = \lambda \mathfrak{B}(z) \cdot V(z)$$

où

$$\mathfrak{B}(z) = \exp -z A \cdot B \cdot \exp z A.$$

Avec  $V(0) = 1$  on obtient la solution bien connue, obtenue par itération :

$$V(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} V_n(z)$$

où

$$V_n(z) = n! \int_0^z dz_n \int_0^{z_n} dz_{n-1} \dots \int_0^{z_2} dz_1 \mathfrak{B}(z_n) \cdot \mathfrak{B}(z_{n-1}) \dots \mathfrak{B}(z_1).$$

En posant finalement  $z = 1$ , on obtient les moments généralisés  $b_n$  (non normés), de l'opérateur  $B$  par rapport à  $\exp A$  pour l'opération  $\Omega$  de la façon suivante :

$$b_n = \Omega(\exp A \cdot V_n), \quad (3)$$

et les moments normés

$$m_n = \frac{\Omega(\exp A \cdot V_n)}{\Omega(\exp A)} . \quad (3')$$

Les relations entre moments et cumulants sont ainsi les mêmes que dans le cas classique.

Ayant ainsi défini les moments et cumulants généralisés, nous pouvons parler de leur utilisation.

*De l'utilisation des cumulants dans quelques problèmes de physique théorique*

i) En posant :

$$A + \lambda B = \frac{-1}{kT} (H_0 + \lambda H') ,$$

et

$$\Omega = \text{trace} ,$$

on a :

$$b(\lambda) = \text{fonction de partition canonique} ,$$

$$c(\lambda) = \frac{-1}{kT} (\text{énergie libre}) .$$

Dans le cas d'un problème à  $N$  corps, les cumulants  $c_n$  sont proportionnels à  $N$  alors que les moments  $b_n$  sont proportionnels à  $N^n$ . Cette propriété impose pratiquement le choix des cumulants pour dériver élégamment des théorèmes importants de mécanique statistique classique et quantique. Mentionnons ici que le fameux développement de URSELL et MAYER en théorie des gaz imparfaits est une application implicite de la théorie classique des cumulants<sup>3</sup>). Une autre application implicite se trouve dans le calcul approximatif de l'énergie libre d'un solide anharmonique donné par G. LEIBFRIED<sup>4</sup>). Dans le premier cas, il s'agit d'une résolution du facteur de BOLTZMANN qui consiste à écrire l'équation (2') pour  $m_N$ . Cette résolution est suivie comme on sait du calcul de la fonction de partition grande canonique :

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\mu N/kT}}{N!} m_N$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique. Dans le second, c'est l'utilisation de la dérivation logarithmique appliquée à la fonction de partition canonique qui permet de reconnaître le développement en termes des cumulants. On voit ainsi illustrée la puissance naturelle des semi-invariants.

ii) En posant ( $\hbar = 1$ )

$$A + \lambda B = -i t (H_0 + \lambda H') ,$$

$$U = \exp -i t (H_0 + \lambda H')$$

est l'opérateur du mouvement, solution formelle de l'équation de Schrödinger. Dans les très nombreux problèmes où cet opérateur intervient, on le manipule sous forme matricielle;  $\Omega$  est alors la projection d'un élément de matrice. On a intérêt à utiliser la définition (1) dans le sens inverse, c'est-à-dire à poser

$$\Omega[U] = \exp c(-i t)$$

où, rappelons-le,  $c(-it)$  est une fonction et non plus un opérateur, et à traiter le problème sous cette forme. On peut, par exemple, former

$$O(t) = U^+(t) O(0) U(t)$$

soit, en supposant que  $O(0)$  soit un opérateur diagonal

$$O_{\alpha'\alpha}(t) = \sum_{\beta} O_{\beta\beta}(0) \exp (c_{\alpha\beta'}^*(t) + c_{\beta\alpha}(t)) .$$

On peut également opérer sur la résolvante:

$$R = (H - \omega)^{-1} = i \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} U(t) , \quad \text{Im } \omega > 0 ,$$

$$\Omega[(H - \omega)^{-1}] = i \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \Omega[U(t)] ,$$

$$\Omega[R] = i \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t + c(-it)} . \quad (4)$$

Si  $\Omega$  est diagonal, on décompose  $c(-it)$  en sa partie linéaire dans le temps et sa partie oscillante. Il est alors possible et même tout à fait indiqué d'évaluer l'intégrale ci-dessus de nouveau par la technique des cumulants définis cette fois-ci par rapport aux moments de la partie oscillante. On peut ainsi développer les théories basées sur la technique de la résolvante<sup>5) 6)</sup>.

Ainsi, que ce soit pour un problème aux valeurs propres (pôles de  $\Omega(R)$ ) ou pour la théorie des phénomènes dissipatifs (qui a motivé notre recherche), l'utilisation des cumulants se révèle très instructive\*).

iii) Sous i) et ii), nous avons mentionné l'application des cumulants à la mécanique quantique sous sa forme hamiltonienne. Il est une autre

\*) Voir N. B.



classe d'applications qui ont trait à la formulation lagrangienne des théories covariantes.  $A + \lambda B$  sont alors en général des intégrales sur l'espace temps de densités de Lagrange. On peut constater que la théorie des cumulants s'applique au principe de l'intégrale d'action (action principe) de DIRAC, à la théorie de FEYNMANN, DYSON (en particulier au calcul de la matrice  $S$ ) et à la théorie de SCHWINGER<sup>7)</sup>.

En ce qui concerne la théorie de SCHWINGER, il apparaît que la méthode de dérivation variationnelle, parallèle à la dérivation logarithmique, a conduit son auteur à calculer  $\mathcal{Q}[U]$  jusqu'au second ordre dans les cumulants, c'est-à-dire jusqu'à  $c_2$ . Le récent article de G. BAYM<sup>8)</sup> sur la théorie de la diffusion des neutrons dans les solides, où cet auteur utilise la méthode de Schwinger, permet d'illustrer notre proposition.

Nous dirons en conclusion que la méthode des cumulants semble être une version avantageuse de la théorie des perturbations. Les applications, non seulement théoriques, mais également numériques, en font un précieux outil.

Nous tenons à remercier M. L. VAN HOVE qui nous a mentionné l'existence de la théorie des semi-invariants à l'occasion d'une discussion tenue en fin 1960, où nous avons exposé le calcul classique de l'énergie libre des solides anharmoniques dans les approximations supérieures par une méthode parallèle à celle de URSELL-MAYER, c'est-à-dire faisant implicitement usage des semi-invariants.

Nos remerciements s'adressent également à M. P. HUBER pour sa collaboration à la préparation de cette note.

La matière présentée dans cette communication est issue d'une recherche sur la théorie de la conductibilité thermique des phonons dans les solides non métalliques, travail poursuivi sous les auspices du «Thermoelectric Cooling Research Group» [Battelle Memorial Institute, Columbus, (Ohio)] que nous tenons à remercier.

N.B. A la suite de la réunion de la S. S. P., M. GUTZWILLER, du laboratoire I. B. M. à Zurich, a eu l'amabilité de nous faire part de deux travaux où figure l'utilisation *explicite* des cumulants, soit:

1. «On the Curie Points and High Temperature Susceptibilities of Heisenberg Model Ferromagnetics». G. S. RUSHBROOKE and P. J. WOOD, *Molecular Physics* 1, p. 257–283, 1958, voir p. 259.

La dérivation logarithmique de la fonction de partition est utilisée dans ce cas qui se rattache ainsi aux applications mentionnées sous i).

2. «The Statistical Theory of Kinetic Phenomena, II». M. I. KLINGER, *Soviet Solid State* 1, p. 1122–1134, 1960, voir p. 1131.

Dans ce travail, la méthode des cumulants est utilisée pour calculer la fonction de corrélation qui est à la base de la théorie des phénomènes de transports telle que Kubo l'a formulée. En particulier, la limite  $t \rightarrow \infty$  de la partie diagonale  $U_{\alpha\alpha}(t)$  de l'opérateur du mouvement est calculée à l'aide de cumulants. Ce cas illustre très précisément une des applications mentionnées sous ii).

Nous avons en outre noté: «Irreducible Linked Cluster Expansion in the Ising Model of Ferromagnetism». F. ENGLERT et R. BROUT, A. P. S. Bulletin Series II, 6, No 2, p. 123, 1961.

Dans cette communication, la relation entre diagrammes irréductibles et semi-invariants est mise en évidence.

Ces applications, qui vont sans doute se multiplier dans un proche avenir, indiquent clairement le profit que l'on peut tirer de la théorie des cumulants aussi bien pour la recherche que dans l'enseignement, où, à notre connaissance, cette théorie ne figure pratiquement pas.

### Bibliographie

- <sup>1)</sup> T. N. THIELE, *Theory of Observations* (Charles & Edwin Layton, London 1903).
- <sup>2)</sup> M. G. KENDALL & A. STUART, *The Advanced Theory of Statistics* (Ch. Griffin & Co, Ltd., London 1958).
- <sup>3)</sup> MAYER & MAYER, *Statistical Mechanics* (J. Wiley, N. Y. 1940), ou D. TER HAAR, *Elements of Statistical Mechanics* (Constable & Co, London 1955).
- <sup>4)</sup> G. LEIBFRIED, *Handbuch der Physik VII/1* (Springer, Berlin 1955), p. 288.
- <sup>5)</sup> N. M. HUGENHOLTZ, *Le Problème à N Corps* (Dunod, Paris 1958), p. 1-44.
- <sup>6)</sup> L. VAN HOVE, *Interaction of elastic waves in solids*, T. R. 11, Solid States and Molecular Group, M.I.T. (1959).
- <sup>7)</sup> Voir par exemple les articles de ces auteurs édités par J. SCHWINGER, dans *Quantum Electrodynamics* (Dover, N. Y. 1958).
- <sup>8)</sup> Physical Rev. 121, 741-747 (1961).

### Note sur les méthodes élémentaires en statistique quantique avec application à la température de Curie d'un alliage

par M. C. GUTZWILLER

(International Business Machines Corporation Research Laboratory Zurich)

Soit  $\mathfrak{H}$  l'Hamiltonien du système considéré. La distribution de BOLTZMANN de ce système est obtenue en cherchant le minimum de la fonction

$$F = \text{trace}(\varrho \mathfrak{H}) + k_0 T \text{trace}(\varrho \log \varrho) \quad (1)$$

par rapport aux variations de  $\varrho$ , la matrice de densité, soumise aux conditions

a) les valeurs propres de  $\varrho$  ne sont jamais négatives;

b)  $\text{trace} \varrho = 1$ .

$k_0$  est la constante de BOLTZMANN,  $T$  la température absolue.

Considérons un système composé d'un grand nombre  $N$  d'électrons dont nous connaissons une suite complète orthonormalisée de fonctions de Schrödinger antisymétriques  $\Psi_p(x_1, \dots, x_N)$ , numérotées par l'indice  $p$ .

Pour une matrice de densité quelconque  $(\varrho_{pq})$  on peut alors définir la fonction de densité du premier ordre

$$\varrho_1(y, x) = N \sum_{pq} \varrho_{pq} \int dx_2 \dots dx_N \Psi_p^*(y, x_2, \dots, x_N) \Psi_q(x, x_2, \dots, x_N). \tag{2}$$

Etant donné une fonction de Schrödinger à une variable  $\psi(x)$ , la probabilité  $n$  qu'un électron du système se trouve dans l'état décrit par  $\psi$  est donnée par

$$n = \int dx \int dy \psi^*(x) \varrho_1(y, x) \psi(y). \tag{3}$$

La connaissance des probabilités  $n$  pour le système décrit par la matrice  $(\varrho_{pq})$  est suffisante pour calculer l'énergie cinétique et l'énergie dans un champ extérieur. Mais cette connaissance ne permet de calculer ni l'énergie d'interaction ni l'entropie. Les probabilités  $n$  ne permettent donc pas en général de résoudre le problème de variation posé au commencement de cette note.

Cependant il est intéressant d'examiner la possibilité d'une approximation qui ne traite que les probabilités  $n$  sans se soucier de probabilités plus compliquées telles que la corrélation entre deux électrons. Une telle approximation pourrait être appelée élémentaire. Elle consisterait dans le procédé suivant. D'abord on choisit une suite complète orthonormalisée de fonctions de Schrödinger à une variable,  $\psi_k(x)$ , auxquelles on associe des probabilités  $n_k$ . Ensuite les fonctions  $\Psi_p(x_1, \dots, x_N)$  sont construites à l'aide des  $\psi_k(x)$  et les éléments  $\varrho_{pq}$  sont donnés explicitement en fonction des  $n_k$ . Ceci permet de calculer  $F$  selon la formule (1), et finalement de déterminer les  $n_k$  pour lesquelles  $F$  atteint le minimum.

Parmi les nombreuses possibilités d'une telle construction la suivante semble assez simple: Comme fonctions  $\Psi_p(x_1, \dots, x_N)$  on prend les déterminants  $N$  par  $N$  de Slater que l'on peut former à l'aide de la suite des fonctions  $\psi_k(x)$ , c'est-à-dire

$$\Psi_p(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(x_1) & \psi_{k_2}(x_1) & \dots \\ \psi_{k_1}(x_2) & \psi_{k_2}(x_2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \end{vmatrix}. \tag{4}$$

La matrice  $(\varrho_{pq})$  est diagonale par rapport à cette suite de fonctions  $\Psi_p$ , et les éléments diagonaux sont donnés par le produit des probabilités  $n_k$  ou  $1 - n_k$  selon la formule

$$\varrho_{pp} = C \prod_k \begin{cases} n_k, & \text{si la fonction } \psi_k \text{ est contenu dans le déterminant } \Psi_p; \\ 1 - n_k, & \text{si la fonction } \psi_k \text{ n'est pas contenu dans } \Psi_p. \end{cases} \tag{5}$$

Puisque  $n_k$  et  $1 - n_k$  ne sont jamais négatives, la condition a) pour une matrice de densité est satisfaite, tandis que la condition b) détermine la constante  $C$ . Pour que le nombre total d'électrons soit toujours égal à  $N$  il faut aussi que

$$\sum n_k = N. \quad (6)$$

Supposons que la suite des fonctions  $\psi_k(x)$  puisse se diviser en classes toujours assez grandes de fonctions semblables du point de vue physique de telle manière que les fonctions d'une même classe ont la même probabilité. On peut montrer alors que

$$F = \sum_k n_k \langle k | H_1 | k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{kl} n_k n_l [\langle k l | H_2 | k l \rangle - \langle k l | H_2 | l k \rangle] + \dots + k_0 T \sum_k [n_k \log n_k + (1 - n_k) \log (1 - n_k)], \quad (7)$$

où  $H_1$ ,  $H_2$ , etc. se rapportent aux termes à un électron, à deux électrons, etc. dans l'Hamiltonien  $\mathfrak{H}$  du système. Aucune hypothèse a été faite sur le rapport de  $N$  au nombre de fonctions  $\psi_k$ , et sur le caractère des fonctions  $\psi_k$ .

Il est important de noter que pour chercher le minimum de  $F$  les  $\psi_k$  peuvent varier aussi bien que les  $n_k$ . Par exemple après avoir choisi une certaine suite de fonctions  $\psi_k$ , une seconde suite complète et orthonormalisée est obtenue par une transformation unitaire de la première. Si les fonctions de la deuxième suite sont appelées  $\varphi_\kappa(x)$  et leurs probabilités  $m_\kappa$ , la formule (7) doit être changée d'une façon analogue pour décrire cette nouvelle approximation élémentaire. Ces deux approximations se distinguent évidemment par leurs fonctions de densité du premier ordre qui sont

$$\begin{aligned} \varrho'_1(y, x) &= \sum_k n_k \psi_k^*(y) \psi_k(x), \\ \varrho''_1(y, x) &= \sum_\kappa m_\kappa \varphi_\kappa^*(y) \varphi_\kappa(x). \end{aligned} \quad (8)$$

Dans une approximation élémentaire  $F$  est une fonctionnelle nonlinéaire de la fonction de densité du premier ordre  $\varrho_1(y, x)$ , c'est-à-dire d'une matrice dans le même espace que les fonctions de SCHRÖDINGER à un électron, soumise aux conditions

- $\alpha)$  les valeurs propres doivent être entre 0 et 1.
- $\beta)$  la trace est égale à  $N$ , le nombre d'électron dans le système.

Si l'on varie  $n_k$  en (7) sans changer la suite des  $\psi_k$ , on obtient une distribution de FERMI, car

$$n_k = \left( \exp \frac{\varepsilon_k - \eta}{k_0 T} + 1 \right)^{-1},$$
$$\varepsilon_k = \langle k | H_1 | k \rangle + \sum_l n_l [ \langle l k | H_2 | l k \rangle - \langle k l | H_2 | l k \rangle ]. \tag{9}$$

L'énergie de l'électron dépend maintenant des probabilités  $n_k$ . On retrouve ainsi les formules de LANDAU<sup>1)</sup>. Les termes de la formule (9) ont été définis directement en fonction de la fonction de densité du premier ordre. Si l'on varie les  $\psi_k$  en (7) sans changer les  $n_k$ , on retrouve les équations de Hartree-Fock modifiées par la présence des probabilités  $n_k$  qui sont données par (9).

Comme exemple d'une approximation élémentaire considérons le couplage des électrons par échange de spin

$$\mathfrak{H} = \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j \cdot J_{ij}, \tag{10}$$

où les indices  $i$  et  $j$  désignent l'endroit dans le réseau et l'orbite dans lequel l'électron est localisé. Les constantes de couplage  $J_{ij}$  dépendent du modèle considéré, et ne dépendent en général que du vecteur qui va de  $i$  à  $j$ . Le nombre total des électrons  $N$  qui sont responsables de l'aimantation n'a pas besoin d'être fixé par rapport au nombre de positions dans le réseau cristallin. En effet, dans un alliage de deux métaux de structures semblables tels que le nickel et le cuivre, le nombre d'électrons (ou de trous) est proportionnel à la composition.

Si près de chaque noyau du réseau cristallin il y a tout juste un état capable de deux directions du spin,  $+$  et  $-$ , l'invariance du système par rapport aux translations fait que la probabilité pour que le spin soit  $+$  est indépendante de la position, et de même pour la direction  $-$ . Il n'y a donc que deux probabilités  $n^+$  et  $n^-$  à calculer qui sont liées par la relation

$$n^+ + n^- = n, \tag{11}$$

dont la droite donne le nombre  $n$  d'électrons responsables de l'aimantation par position dans le réseau cristallin. Le seul paramètre de variation est donc la différence

$$n^+ - n^- = m, \tag{12}$$

qui est proportionnelle à l'aimantation par atome dans le réseau.

En appliquant la formule (7) le premier terme est négligé puisque les électrons responsables de l'aimantation ont tous la même énergie cinétique et la même énergie potentielle dans le champ des noyaux. Un calcul simple donne alors

$$\frac{m}{kT} \sum_s J_{s0} = \log \frac{(1+m)^2 - (1-n)^2}{(1-m)^2 - (1-n)^2}, \tag{13}$$



où la somme est portée sur toutes les positions  $s$  près d'une certaine position 0. La formule (13) donne une aimantation en fonction de la température tout à fait semblable à la théorie classique de WEISS, et cette dernière théorie résulte du cas spécial  $n = 1$ . La température de Curie  $\theta$  est donnée par

$$\theta = \frac{n(2-n)}{4k_0} \sum_s J_{s0}, \quad (14)$$

qui est donc une fonction de la concentration  $n$ , ce qui est en vérité la composition de l'alliage.

Au lieu de rapporter les probabilités à des états localisés, on peut aussi former des fonctions de Bloch à partir de ces états localisés et chercher la probabilité pour qu'un électron se trouve dans un tel état de Bloch. On aura alors plus de paramètres à varier parce que l'invariance par rapport aux translations n'impose plus de restrictions. Considérons donc les probabilités

$$n_k^+ = n^+ + \mu + \nu_k + \mu_k, \quad n_k^- = n^- - \mu + \nu_k - \mu_k \quad (15)$$

avec les conditions  $\sum_k \mu_k = \sum_k \nu_k = 0$ . L'indice  $k$  désigne cette fois-ci un vecteur de la première zone de Brillouin,  $n^+$  et  $n^-$  sont les probabilités déterminées dans l'exemple précédent.

Si l'expression (7) est développée en puissances de  $\mu$ ,  $\mu_k$  et  $\nu_k$  jusqu'au second terme (le premier s'annule à cause du choix de  $n^+$  et  $n^-$ ), la variation de  $F$  est donnée par

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{k_0 T}{2 n^+ (1-n^+)} + \frac{k_0 T}{2 n^- (1-n^-)} - \sum_s J_{s0} \right\} \mu^2 + \\ & + \left\{ \frac{k_0 T}{n^+ (1-n^+)} + \frac{k_0 T}{n^- (1-n^-)} \right\} \frac{1}{L} \sum_k (\mu_k^2 + \nu_k^2) + \\ & + \left\{ \frac{k_0 T}{n^+ (1-n^+)} - \frac{k_0 T}{n^- (1-n^-)} \right\} \frac{1}{L} \sum_k \mu_k \nu_k + \\ & + \frac{3}{2} \sum_s J_{0s} \left| \frac{1}{L} \sum_k \nu_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}} \right|^2 - \frac{1}{2} \sum_s J_{0s} \left| \frac{1}{L} \sum_k \mu_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}} \right|^2, \end{aligned} \quad (16)$$

où l'on a déjà divisé par  $L$ , le nombre de positions dans le réseau qui est aussi le nombre de fonctions de Bloch dans la première zone de Brillouin. Le premier terme en (15) est la variation de  $F$  avec l'aimantation totale, et le coefficient de  $\mu^2$  est positif, mais s'annule à la température de Curie  $\theta$ . Le deuxième et le troisième terme proviennent de la diminution de l'entropie parce que les fonctions de Bloch n'ont pas toutes la même probabilité. A la température  $\theta$  le coefficient du deuxième terme devient égal



à  $2 \sum_s J_{s0}$ , alors que le coefficient du troisième terme s'annule, puisque  $n^+$  devient égal à  $n^-$  pour  $T = \theta$ . Les deux derniers termes donnent l'énergie d'échange en tant que fonction des variations  $\mu_k$  et  $\nu_k$ . Il est intéressant de constater que ces deux derniers termes ne sont pas les mêmes pour le modèle de Heisenberg donné par (10) et le modèle d'Ising, donné par  $\sum_s J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z$ . En effet, pour le modèle d'Ising les deux derniers termes dans (16) au lieu d'avoir les coefficients  $3/2$  et  $-1/2$ , auraient les coefficients  $1/2$  et  $1/2$ .

On voit donc qu'il est possible d'augmenter l'aimantation à la température  $\theta$  ou tout juste en dessous de  $\theta$ , c'est-à-dire de choisir  $\mu > 0$ , s'il est possible de compenser l'augmentation due au deuxième terme par une diminution due aux quatrième et cinquième termes. En vue des identités

$$\frac{1}{L} \sum_k \nu_k^2 - \sum_s \left| \frac{1}{L} \sum_k \nu_k e^{i k s} \right|^2, \quad \frac{1}{L} \sum_k \mu_k^2 = \sum_s \left| \frac{1}{L} \sum_k \mu_k e^{i k s} \right|^2,$$

une telle compensation ne peut se faire que quand  $\sum_s J_{s0}$  est une somme de termes qui se compensent mutuellement de telle manière que  $\sum_s J_{s0}$  est sensiblement plus petit que certains des termes  $J_{s0}$ . Une telle situation peut se présenter dans les terres rares si les constantes  $J_{ij}$  sont déterminées par l'interaction de RUDERMANN et KITTEL<sup>2) 3)</sup>. Ceci montre que même dans une théorie élémentaire du ferromagnetisme les fonctions de Bloch s'imposent, surtout quand le couplage des spins est compliqué. Mais il faut ajouter que les ondes de spin ne peuvent pas être traitées à l'aide des approximations élémentaires telles que celles sont définies ici.

### Bibliographie

- <sup>1)</sup> L. D. LANDAU, The Theory of a Fermi Liquid, Soviet Physics JETP, **3**, 920-925 (1957).
- <sup>2)</sup> M. A. RUDERMANN and C. KITTEL, Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons, Phys. Rev. **96**, 99-102 (1954).
- <sup>3)</sup> P. G. DE GENNÈS, Sur les propriétés des métaux des terres rares, Comptes rendus **247**, 1836-1838 (1958).

# Inelastische Streuung von 14 MeV-Neutronen an Blei, Quecksilber und Uran

von **P. Niklaus, P. Huber und R. Wagner**

Physikalische Anstalt der Universität Basel

(5. I. 1961)

*Summary.* A  $(d, t)$ -neutron source was pulsed to measure the flighttime of scattered neutrons. A simple deflecting device for ions of small velocities is described, that allows the production of neutron bursts of 2 ns duration. The energy distribution in the region between 1 and 4 MeV of 14.5 MeV-neutrons scattered from natural Pb, Pb<sup>206</sup> and Hg was investigated. After corrections for  $(n, 2n)$ -processes according to LANG and LE COUTEUR the following nuclear temperatures resulted: Pb 1.06 MeV; Pb<sup>206</sup> 0.98 MeV; Hg 0.8 MeV. The energy spectrum of neutrons emitted by irradiated natural U was also determined. This distribution deviates significantly from that of the other elements investigated because of the contribution of fission neutrons.

## 1. Einleitung

Von der spektralen Verteilung der an schweren Kernen gestreuten schnellen Neutronen erwartet man Informationen über den Reaktionsmechanismus des Streuprozesses. Insbesondere drängt sich die Frage nach dem Typus der Wechselwirkung zwischen dem eindringenden Partikel und dem Targetkern auf und eng damit verknüpft nach der Anwendbarkeit eines bestimmten Kernmodells.

Beim Beschuss eines schweren Korns mit 14-MeV-Neutronen beträgt die Anregungsenergie  $E^*$  des Compoundkorns etwa 20 MeV; das heisst, man gelangt in ein Gebiet sehr hoher Niveaudichte, was die Anwendung des statistischen Modells rechtfertigt. Die Energieverteilung der inelastisch gestreuten Neutronen wurde unter folgenden Annahmen berechnet (WEISSKOPF<sup>1</sup>), BLATT und WEISSKOPF<sup>2</sup>):

- a) Das eindringende Neutron tritt sofort mit allen Nukleonen des Targetkorns in Wechselwirkung, d. h. es bildet sich ein Compoundkern.
- b) Die Energie des eingeschossenen Neutrons ist gross gegenüber der Niveaudistanz im Compoundkern bei der Anregungsenergie  $E^*$ .
- c) Die Niveaudichte im Targetkern steigt exponentiell mit der Anregungsenergie.

Mit diesen Voraussetzungen ergibt sich das Spektrum der inelastisch gestreuten Neutronen zu:

$$N(E) dE = \text{const.} \cdot E \cdot e^{-E/T} dE. \quad (1)$$

Man erhält eine Maxwellverteilung mit einem Maximum bei  $E = T$ . Im Hinblick auf die thermodynamische Analogie nennt man den Parameter  $T$  die «Kerntemperatur».

Ein weiteres Ergebnis dieses sog. Verdampfungsmodells betrifft die Abhängigkeit der Kerntemperatur von der Anregungsenergie  $E_0^*$  und von der Nukleonenzahl des Targetkerns. Unter vereinfachenden Bedingungen erhält man die Relation:

$$T = \left( \frac{E_0^*}{a} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

wobei  $a$  eine Konstante bedeutet, die ungefähr proportional der Masse des Targetkerns ist.

Ferner liefert die statistische Theorie eine Aussage über die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Neutronen. Man erwartet unter den oben aufgeführten Annahmen Isotropie (HAUSER und FESHBACH<sup>3</sup>).

Bei der hohen Anregungsenergie von etwa 20 MeV tritt die  $(n, 2n)$ -Reaktion in Konkurrenz zur inelastischen Streuung. Das vom Streukörper emittierte Neutronenspektrum wird nicht mehr vom einfachen Maxwelltyp sein, sondern eine Überlagerung zweier solcher Verteilungen. Bezeichnen wir die Neutronenzahl des Compoundkerns mit  $N + 1$ , so wollen wir die Übergänge  $N + 1 \rightarrow N$  primär und die Übergänge  $N \rightarrow N - 1$  sekundär nennen. Die sekundären Neutronen aus dem  $(n, 2n)$ -Prozess werden mit einer Verteilung emittiert, deren charakteristische Temperatur durch  $T(E^* - B)$  gegeben ist, wobei  $B$  die Bindungsenergie des sekundären Neutrons bedeutet. Die spektrale Verteilung der inelastisch gestreuten Neutronen ergibt sich nach LANG und LE COUTEUR<sup>4</sup>) zu:

$$N(E) dE = \text{const.} \cdot E^{5/11} \cdot e^{-12/11 E/T} dE. \quad (3)$$

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, dieses Modell in einigen Punkten experimentell auf seine Gültigkeit zu prüfen. Insbesondere bestehen Diskrepanzen bezüglich der Abhängigkeit der Kerntemperatur von der Nukleonenzahl des betreffenden Streukörpers. Die Kerntemperatur sollte mit wachsendem Atomgewicht abnehmen. Diese Aussage ist bis etwa zum Gold grob bestätigt. Die Temperaturen der nachfolgenden Kerne Blei und Wismuth liegen jedoch zu hoch. Die Vermutung liegt nahe, die Schuld an diesem Umstand sei darin zu suchen, dass diese Kerne magisch sind. Zur Abklärung des Sachverhaltes stehen zwei Wege offen. Entweder

bestimmt man die Kerntemperatur eines dem Wismuth benachbarten nichtmagischen Kerns (z. B. Hg), oder man versucht direkt einen Einfluss der magischen Zahlen festzustellen durch Bestrahlen von magischen und nichtmagischen Isotopen desselben Elements.

## 2. Messmethode und Neutronengenerator

Eine gepulste Neutronenquelle liefert Neutronenstösse von ca. 2 Nanosekunden (ns) Dauer. Das Energiespektrum der gestreuten Neutronen wird aus ihrer Flugzeit vom Streukörper zum Detektor gewonnen.

### 2.1 Ionenquelle und Ablenkssystem

Die Hochfrequenzionenquelle wird durch einen 25-MHz-Sender induktiv angeregt. Die HF-Leistung beträgt 150–200 W, die Absaugspannung 3,5–4,5 kV. Die Extraktionsdüse erhielt eine spezielle Form<sup>5)</sup>, die es erlaubt, grosse nutzbare Ionenströme zu erhalten. Der aus dem Extraktionskanal austretende Strahl durchsetzt zwei Zylinderlinsen. Die erste wirkt beschleunigend und richtet den divergent eintretenden Strahl in sich parallel; die zweite bringt die Ionen auf die alte Geschwindigkeit und fokussiert sie auf einen Punkt, der etwa 1 cm über der Blende liegt (Fig. 1). Um einer Vergrösserung des Brennflecks durch Raumladung entgegenzuwirken, muss der Ionenstrahl auf einem möglichst langen Teil der Flugdistanz hohe Geschwindigkeit besitzen und einen nicht zu kleinen Querschnitt aufweisen. Dadurch ergibt sich eine kurze Abbildungsdistanz der Linsen, die aber bei möglichst niedriger Linsenspannung erzielt werden sollte (Isolation, Aufwand im Netzgerät).

Das abgebildete Linsensystem erfüllt diese Anforderungen weitgehend. Es gelang, bis 700  $\mu$ A Ionenstrom durch ein kreisförmiges Loch von 3 mm Durchmesser zu erhalten. Der Absaugstrom der Ionenquelle betrug dabei 3–4 mA, die Fokussierungsspannung der Linse 16 kV gegen die auf Gehäusepotential befindlichen Aussen Elektroden.

Nach der Linse durchsetzt der Strahl einen Plattenkondensator, an den eine Ablenkspannung von einigen kV gelegt ist. Die Frequenz beträgt 4,7 MHz. Durch das HF-Feld des Kondensators wird der Ionenstrahl periodisch über eine Blende gelenkt, die den Eintritt ins Beschleunigungsrohr gestattet.

### 2.2 Beschleunigungsrohr und Target

Die Ionen erlangen ihre volle Energie in zwei Beschleunigungsstufen (Fig. 2), werden mittels eines Magnetfeldes analysiert und treffen ein dickes Zirkon-Tritium Target von 9 mm Durchmesser. Dort entstehen die Neutronenimpulse mit einer Repetitionsfrequenz von 4,7 MHz.

Ungefähr 10 cm in Vorwärtsrichtung vom Target entfernt befindet sich das Zentrum der verwendeten zylindrischen Streukörper. Diese weisen einen Durchmesser von 4 cm auf und sind 6 cm hoch. Die unter einem Winkel von  $60^\circ$  zur Vorwärtsrichtung gestreuten Neutronen werden nach einem Flugweg von 1,50 m mit einem Photomultiplier (Philips 56-AVP) in Verbindung mit einem NE-102 Plasticszintillator nachgewiesen.

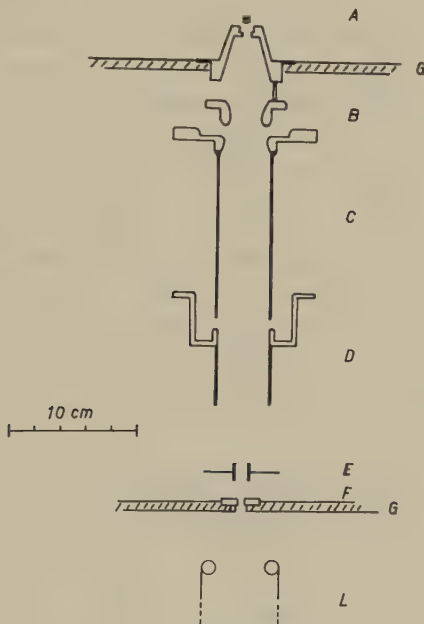


Fig. 1

Ablenk- und Beschleunigungssystem

- |   |                               |   |                |
|---|-------------------------------|---|----------------|
| A | Quellpunkt der Ionen          | E | Ablenkplatten  |
| B | Eintrittsöffnung in die Linse | F | Spaltblende    |
| C | Linsenmittelteil              | G | Gehäuseflansch |
| D | Austrittszylinder             | L | 50-kV-Linse    |

Stromzuführungen und Aufhängung von Linse und Ablenkplatten sind weggelassen

### 2.3 Diskussion von Ablenk- und Beschleunigungssystem

Im Zusammenhang mit Flugzeitmessungen schneller Neutronen wurde in den letzten Jahren mehrfach die Ablenkung von Ionenstrahlen im Felde eines Plattenkondensators behandelt<sup>6) 7) 8)</sup>.

Als Vereinfachungen wurden dabei ein homogenes Ablenkkfeld und in der Regel ein dünner Ionenstrahl angenommen. Der Einfluss der Raum-

ladung auf den Strahl wurde vernachlässigt. Die Impulsdauer hängt bei den getroffenen Annahmen und vorgegebener Ionengeschwindigkeit, Ablenkfeldstärke und Frequenz von der Geometrie der Ablenkplatten und der Blende ab. Sie ist gleich der Zeit, die der Ionenstrahl benötigt, um die Blende zu überstreichen. Wie aus den zitierten Arbeiten hervorgeht, lässt sich bei gegebener Gesamtdistanz  $l_1 + l_2$  (Fig. 3a) die optimale Plattenlänge  $l_1$  berechnen. Es ist dies die Länge, bei der sich die maximale Schreibgeschwindigkeit des Strahls über die Blende ergibt. Weiter resultiert, dass Ionen, die sich zum Zeitpunkt des Nulldurchgangs des HF-Feldes auf der horizontalen Mittelebene des Kondensators befinden, Bahnen durchlaufen, wie sie in Figur 3a eingezeichnet sind. Sollen Ionen durch die kleine Blende treten, so muss die seitliche Verschiebung im Kondensator durch eine passende Geschwindigkeitskomponente beim Austritt aus dem Feld kompensiert werden. Die Ionen, die so zur Blende gelangen, waren also zur Zeit der HF-Nulldurchgänge über, respektive unter der Mittelebene des Kondensators und durchlaufen Bahnen, wie sie in Figur 3b schematisch eingezeichnet sind.

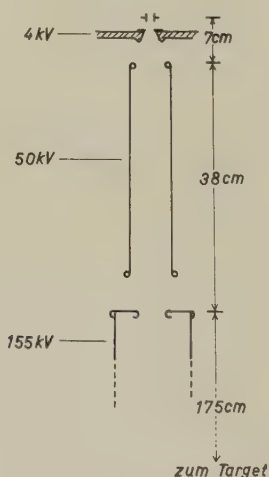


Fig. 2

Beschleunigungsspannungen und Flugstrecken der Deuteronen von den Ablenkplatten bis zum Target

Die nach den zitierten Arbeiten optimale Gestaltung der Ablenkplatten lässt sich beim vorliegenden Linsensystem nicht verwirklichen. Die Austrittsgeschwindigkeit der Ionen ist so klein, dass die Raumladung die Form des Strahls weitgehend bestimmt. Bei Ionenströmen von einigen Hundert  $\mu\text{A}$  ergibt sich bei Fokussierung auf die Blende eine Kontur



des Strahls wie in Figur 3c. Die Feldinhomogenität darf nicht vernachlässigt werden. Sie erzeugt über den Strahlquerschnitt eine Geschwindigkeitsverschmierung der Ionen längs und quer zum Strahl. Die Neutronenimpulsdauer ist daher nicht nur von der Schreibgeschwindigkeit, sondern auch wesentlich von der Verschmierung der Ankunftszeit auf dem Target abhängig. Die Mittel, die die Schreibgeschwindigkeit erhöhen, vergrößern im allgemeinen auch die Verschmierung, so dass ein Kompromiss gewählt werden muss.

Im vorliegenden Fall ist man gezwungen, die Ablenkplatten relativ tief zu setzen, damit der Strahlquerschnitt im Plattenfeld klein ist. Den resultierenden Verlust an Schreibgeschwindigkeit kann man durch kleinere Plattendistanz rückgängig machen, wodurch erst noch der inhomogene Feldanteil verringert wird. In Verbindung damit wird allerdings der Winkel ( $2\varphi$ ), unter dem zwei aufeinanderfolgende Ionenpakete ins Beschleunigungssystem eintreten, vergrößert. Dies ist für die Fokussierung auf dem Target nachteilig. Als einfachste Abhilfe kann man Ionenquelle und Ablenksystem gesamthaft so kippen, dass der Brennfleck ohne angelegte HF-Spannung 2–3 mm neben der Blendenachse liegt. Man erreicht damit, dass beim ersten Nulldurchgang der Strahl axial ins Beschleunigungsrohr tritt und gut auf das Target gerichtet werden kann; beim zweiten Durchgang ist der Strahl so stark schräg, dass er nicht mehr zum Target gelangt. In dieser Weise wurde die Apparatur betrieben.

Um den Einfluss der Geschwindigkeitsverschmierung erfassen zu können, wurde das Kondensatorfeld numerisch approximiert und der Geschwindigkeitsunterschied für die beiden nach 1 und 2 (Fig. 3c,d) einfallenden Randstrahlen des Bündels berechnet. Dieser beträgt bei Fokussierung nach Figur 3c in Z-Richtung nach Austritt aus dem Kondensatorfeld 0,1 mm/ns und bei Fokussierung nach Figur 3d 0,07 mm/ns. Gleichzeitig aus dem Kondensatorfeld austretende Ionen der beiden Randstrahlen durchsetzen also nacheinander einen an irgend einer folgenden Stelle in den Strahlengang gelegten Querschnitt. Der Unterschied der Ankunftszeit ist proportional der Flugstrecke vom Plattenfeld bis zu diesem Querschnitt. Bei einer mittleren Strahlgeschwindigkeit von 0,5 mm/ns (ca. 3-keV-Deuteronen) entsteht so bei der günstigeren Fokussierung (Fig. 3d) ein Unterschied der Ankunftszeit von 2,8 ns pro cm der durchflogenen Strecke. Über der Distanz von ca. 5 cm vom Ablenkfeld bis zum folgenden Beschleunigungsfeld ergibt sich so eine totale Zeitverschmierung von 14 ns. Die wirklich bedeutungsvolle Halbwertsbreite des Neutronenstosses ist natürlich kürzer; um sie abzuschätzen, müsste der Verlauf der Stromdichte im Strahl bekannt sein.

Wegen der Geschwindigkeitsverschmierung in X-Richtung nimmt der Brennfleck elliptische Form an. Dadurch wird die Impulsdauer ebenfalls

vergrössert, aber dieser Einfluss ist unter den vorliegenden Bedingungen vernachlässigbar klein.

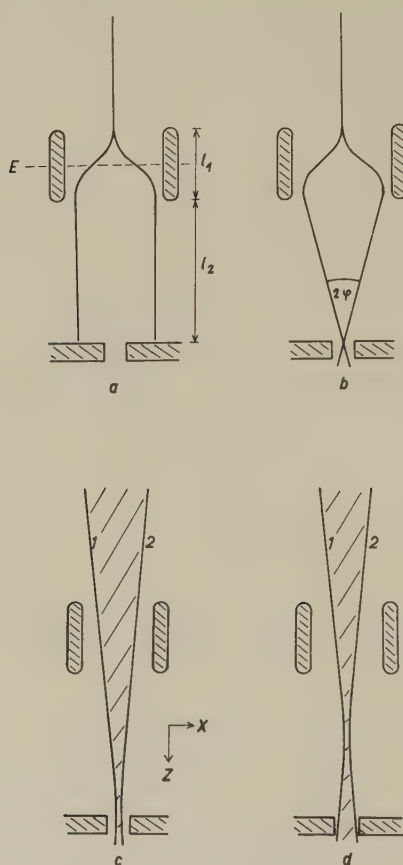


Fig. 3

- Bahnen der Ionen, die sich in den Zeitpunkten der beiden Nulldurchgänge einer HF-Periode in der Ebene  $E$  befanden (bei ideal-dünnem Ionenstrahl, schematisch).
- Bahnen der Ionen, die durch die auf der Symmetrieachse liegende Blende gelangen (ideal-dünner Ionenstrahl, schematisch).
- Wirkliche Strahlkontur bei grossem Ionenstrom und Fokussierung auf die Blende, ohne Ablenkfeld.
- Strahlkontur für optimale Zeitauflösung, ohne Ablenkfeld, schematisch (kleiner Strahlquerschnitt im Kondensator, Fokus oberhalb der Blende).

Allein schon aus den obigen einfachen Betrachtungen lässt sich ersehen, dass der Strahl wegen der Geschwindigkeitsverschmierung in  $Z$ -Richtung

zwischen den Ablenkplatten einen kleinen Querschnitt aufweisen muss. Andererseits soll der Strahl auch am Ort der Blende dünn sein, damit das völlige Überstreichen der Öffnung in möglichst kurzer Zeit stattfindet. Zwischen den beiden entsprechenden Fokussierungsarten ist ein Kompromiss einzugehen. In qualitativer Übereinstimmung mit der vorher erfolgten Abschätzung ergibt auch experimentell diejenige Fokussierung die beste Zeitauflösung, bei der die engste Einschnürung des Ionenstrahls zwischen Ablenkplatten und Blende liegt. Ebenfalls ist klar, dass durch

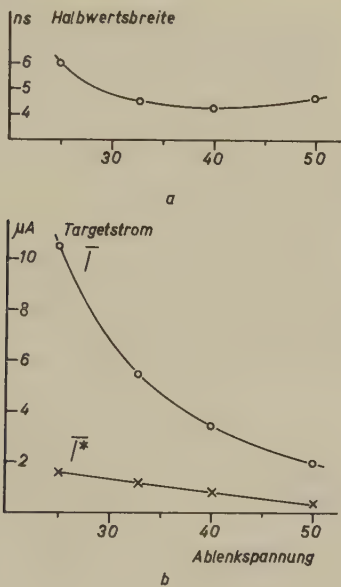


Fig. 4

- a) Die Halbwertsbreite der Neutronenimpulse, mit der schnellen Elektronik gemessen.
- b) Mittlere Stromstärke  $\bar{I}$  und mittlere Stromstärke pro ns Halbwertsbreite  $\bar{I}^*$  auf dem Target.

Als Abszisse die Ablenkspannung in willkürlichen Einheiten.

sukzessive Erhöhung der Plattenspannung die Geschwindigkeitsverschmierung wächst und von einem gewissen Wert an den Erfolg der größeren Schreibgeschwindigkeit zunichte macht. Die Zeitauflösung als Funktion der Plattenspannung wird ein Optimum durchlaufen und weitere Vergrößerung der Spannung reduziert nur den Targetstrom. Die erzielten Resultate (Fig. 4) zeigen, dass die Abschätzung der Zeitauflösung mittels der Randstrahlen nach Figur 3d einen extrem ungünstigen Fall darstellt.

### 3. Elektronik

Den prinzipiellen Aufbau zeigt Figur 5. Die Flugzeit der gestreuten Neutronen wird mit Hilfe zweier Signale bestimmt. Die erste Zeitmarke ist der vom einfallenden Neutron im Multiplier erzeugte «Startimpuls». Im schnellen Kanal *b* wird er mit der «Begrenzerstufe» limitiert und mit dem Laufzeitkettenverstärker (HEWLETT-PACKARD Typ A) verstärkt. Der schnelle Diskriminator<sup>9)</sup> bringt ihn auf eine für den folgenden Zeit-Pulshöhenwandler<sup>10)</sup> passende Form.

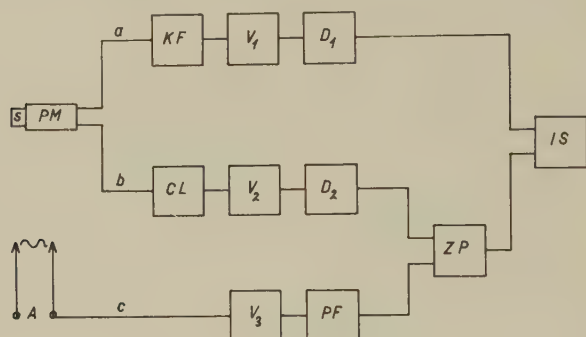


Fig. 5

Aufbau der Elektronik

<i>S</i>	Szintillator	<i>V<sub>2</sub></i>	Laufzeitkettenverstärker
<i>PM</i>	Photomultiplier	<i>V<sub>3</sub></i>	Breitbandverstärker
<i>KF</i>	Kathodenfolgestufe	<i>PF</i>	Pulsformerstufe
<i>V<sub>1</sub></i>	Verstärker	<i>ZP</i>	Zeit-Pulshöhenwandler
<i>D<sub>1/2</sub></i>	Diskriminatoren	<i>IS</i>	Impulsspektrograph
<i>CL</i>	Clipperstufe	<i>A</i>	Sende- und Empfangsantenne
<i>a</i>	langsamer Koinzidenzkanal		
<i>b</i>	Kanal des Startsignals		
<i>c</i>	Kanal des Stoppsignals		

Als zweite Marke dient der periodisch eintreffende «Stoppimpuls», der aus der Hochfrequenz des Ablenksenders gewonnen wird. Das von der Antenne im schnellen Kanal *c* aufgefangene HF-Signal wird in einem Breitbandverstärker (4–6 MHz Bandbreite) verstärkt. Die Pulsformerstufe erzeugt daraus das vom Zeit-Pulshöhenwandler benötigte Stoppsignal. Dessen Ausgangsimpulse sind proportional der Zeitdifferenz zwischen Start- und Stoppsignal. Sie werden in einem RCL 256-Kanal Impulsspektrographen registriert, sofern gleichzeitig aus dem langsamen Kanal ein Koinzidenzimpuls ankommt.

Eingangsimpulse verschiedener Höhe lösen den Diskriminator mit wechselnder Verzögerung aus (Fig. 6). Der Zweck des vorher erwähnten

Koinzidenzkanals und der Begrenzerstufe (Fig. 7) ist das Limitieren der entstehenden Zeitverschmierung. Der langsame Kanal *a* geht aus von der Multipliernode, an die er mit einem kapazitiven Spannungsteiler angeschlossen ist. Der Pegel des Diskriminators *D*<sub>1</sub> wird so eingestellt, dass

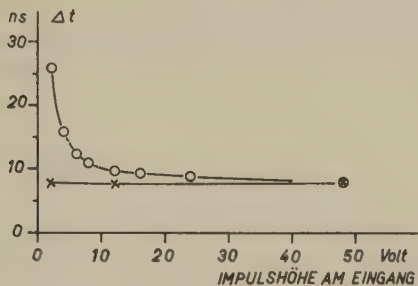


Fig. 6

Relative Verspätung der Ausgangsimpulse des schnellen Diskriminators bei verschiedener Amplitude des Eingangssignals; gemessen mit Impulsen einer Quecksilberwippe. Der Nullpunkt der Zeitskala ist willkürlich.

- Δ*t* Verspätung der Ausgangssignale des Diskriminators
- × mit Begrenzerstufe und Laufzeitkettenverstärker
- o Diskriminator allein

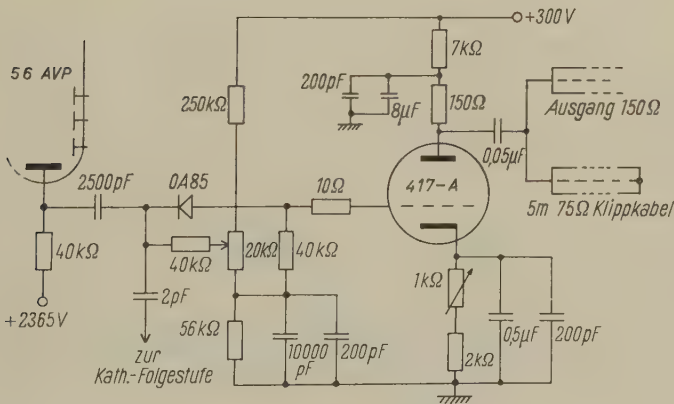


Fig. 7

Schema der Clipperstufe

Der Vordiskriminator (vorgespannte Diode OA85) nimmt einen grossen Teil des Multiplerrauschens weg, das zwar nicht im Impulsspektrographen registriert würde, aber wegen zu grosser Stosszahl des schnellen Diskriminators zu Überlagerungen führen und damit Zeitverschiebungen verursachen würde. Mit dem 5 m langen Clippingkabel wird das Ausgangssignal geformt.

nur diejenigen Impulse im schnellen Kanal registriert werden, die die Begrenzerstufe vollständig sperren. Die zugehörigen Ausgangssignale haben dann konstante Amplitude und Dauer.

Die Auflösungszeit der gesamten Elektronik ist schätzungsweise 2 ns. Sie ist nicht genau überprüfbar, weil die HF-Stoppsignale zu Prüfzwecken nicht durch Quecksilberwippenimpulse ersetzt werden dürfen. Starke Radiosender beeinträchtigten gelegentlich die Rauschfreiheit der Stoppsignalleitung.

#### 4. Abschirmung und Untergrund

Eine wirksame Abschirmung hat zwei Aufgaben zu erfüllen. Einmal soll das Verhältnis von Signal zu Untergrund möglichst gross sein und zweitens muss die Impulsrate im Startkanal reduziert werden, damit im Zeit-Pulshöhenwandler keine f lschenden Überlagerungen auftreten. Weil ausser den zu messenden inelastisch gestreuten Neutronen auch die in Abschirmung und Streukörper elastisch gestreuten teilweise zur Registrierung gelangen, erhält die zweite erwähnte Aufgabe eine gewisse Bedeutung.

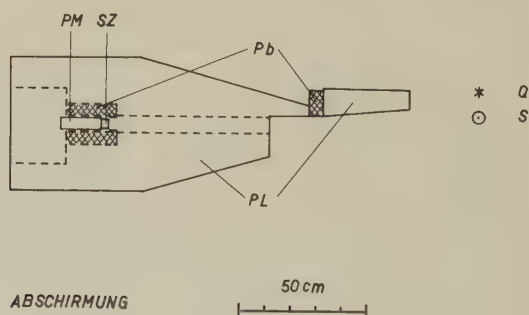


Fig. 8

Abschirmung im Grundriss

<i>Pb</i>	Blei
<i>PL</i>	Paraffin-Lithiumcarbonatmischung
<i>SZ</i>	Szintillator
<i>PM</i>	Photomultiplier
<i>Q</i>	Quellpunkt der Neutronen
<i>S</i>	Streukörper

Es wurde eine Abschirmung gebaut, die aus einer Mischung von 90 kg Paraffin und 90 kg Lithiumcarbonat besteht. Das Lithiumcarbonat wurde



beigelegt, weil bei der Anlagerung von Neutronen an  $\text{Li}^6$ , im Gegensatz zur Deuterierung von Wasserstoff, keine  $\gamma$ -Quanten entstehen. Der Multiplier steckt in einem Bleimantel, der die  $\gamma$ -, Röntgen- und einen Teil der Höhenstrahlung absorbiert. Der Bleimantel ist in der vorher erwähnten Mischung eingebettet. Zusätzlich wurde ein Paraffin- $\text{LiCO}_3$ -Konus und ein Bleiklotz zwischen Target und Multiplier angebracht. Die zur Messung gelangenden, direkt vom Quellpunkt kommenden Neutronen und  $\gamma$ -Quanten werden dadurch weiter reduziert.

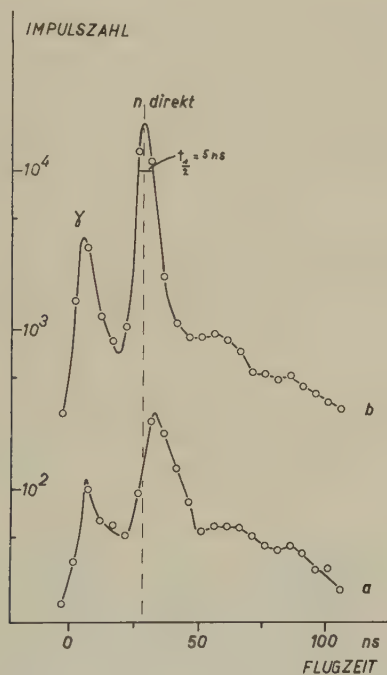


Fig. 9

## Wirksamkeit der Abschirmung

Flugzeitspektren des Untergrundes mit (Kurve a) und ohne (Kurve b) Abschirmung bei gleicher Stosszahl des Monitors

Aufbau und Wirksamkeit der Abschirmung ist aus Figur 8 und Figur 9 ersichtlich. Man erkennt, wie durch mehrfache elastische Streuung im Abschirmmaterial die Breite der Neutronenhauptgruppe zunimmt und das Maximum zu längerer Flugzeit verschoben wird. Versuchsweise wurde die Flugdistanz noch um einen Meter vergrößert und zusätzliches

Abschirmmaterial angebracht. Es liess sich damit wohl die Neutronengruppe im 14-MeV-Gebiet weiter verringern, hingegen verschlechterte sich das Verhältnis von Effekt zu Untergrund im eigentlichen Messgebiet von 1–4 MeV Neutronenenergie. Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen erfolgten daher mit einer Flugdistanz der Neutronen von 1,50 m.

## 5. Messungen

Der zu messende Effekt beträgt rund 30% des Untergrundes, so dass dieser konstante Struktur und Intensität aufweisen muss, wenn brauchbare Messungen erhalten werden sollen. Zwischen den Messungen an einzelnen Streukörpern wurde daher immer wieder der Untergrund mit gleicher Monitorstosszahl aufgenommen. Er erwies sich im zu messenden Energiegebiet als weitgehend reproduzierbar. Als Monitor diene ein Borzählrohr. Seine Betriebsspannung, diejenige des Photomultipliers und die Absaugspannung der Ionenquelle sind elektronisch stabilisiert.

Besondere Beachtung musste der Konstanz der Beschleunigungsspannungen geschenkt werden. Weil das Stoppsignal aus dem Strahlablenksystem gewonnen wird, enthält die gemessene Zeitdifferenz die Flugzeit der Deuteronen von den Ablenkplatten bis zum Target. Wegen der an anderer Stelle angegebenen langen Flugwege sind nur kleine Spannungsschwankungen zulässig. In der ersten Beschleunigungsstufe bewirkt eine Spannungsänderung von 1 kV schon eine Zeitverschiebung von 1 ns; in der zweiten Stufe resultiert eine solche von 1,4 ns/kV. Während der Messungen wurde die Gesamtbeschleunigungsspannung durch Handregulierung auf 155 kV eingestellt.

Wird ein Neutron in einem Kanal des Impulsspektrographen registriert, so soll die betreffende Kanalnummer proportional zur Flugzeit des Neutrons sein. Die Linearität des Spektrums in bezug auf die Flugzeit wurde direkt geprüft und die Kanalbreite gemessen, indem der Multiplier in verschiedenen Abständen vom Target aufgestellt und die jeweilige Verschiebung der Maxima im Spektrum des direkten Strahls festgestellt wurde. Es ergab sich gute Linearität. Die Kanalbreite betrug bei den Messungen 1,58 ns. Da mannigfache konstante Zeitverschiebungen auch in der Elektronik auftreten, muss für eine Stelle im Spektrum der genaue Wert der Flugzeit bekannt sein. Als solcher Bezugspunkt diene die Spitze der  $\gamma$ -Quantengruppe mit einer Flugzeit von 5,0 ns. Für die Auswertung und Darstellung wurden bis zu einer Flugzeit von 76 ns die Impulszahlen von je zwei Kanälen addiert. Bei längeren Zeiten wurden die Impulse in drei Kanälen zusammengefasst und die Impulssumme auf das Zeitintervall von zwei Kanälen normiert.

Rechnen wir die Energieverteilung (3) auf die Flugzeitverteilung um \*), die ja effektiv gemessen wird, so bekommt man aus

$$N(E) dE = \text{const.} \cdot E^{5/11} e^{-12 E/11 T} dE \quad (3)$$

mit

$$E = \frac{m v^2}{2}, \quad v = \frac{s}{t},$$

$$E = \frac{m s^2}{2 t^2} = a^2 t^{-2}, \quad dE = -2 a^2 t^{-3} dt$$

und der Abkürzung

$$a = s \sqrt{\frac{m}{2}}$$

$$\Delta n = n(t) \Delta t = \text{const.} \cdot 2 a^{32/11} t^{-43/11} e^{-12 a^2 t^{-2}/11 T} \Delta t. \quad (4)$$

Es bedeuten:  $\Delta n$  Anzahl Neutronen im Intervall  $\Delta t$ ;  $t$  Flugzeit;  $s$  Flugstrecke;  $m$  Neutronenmasse;  $T$  Kerntemperatur.

Trägt man als Abszisse  $t^{-2}$  und als Ordinate  $\log(\Delta n \cdot t^{43/11})$  auf, so erwartet man eine Gerade, deren Steigung durch die Kerntemperatur bestimmt ist.

### 5.1 Zeit- und Energieauflösung der Apparatur

Die Quellen der Zeitunschärfe sind verschiedenen Ursprungs. Die einzelnen Beiträge sind nur schwer messbar. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte sind Abschätzungen.

Vergleicht man die geschätzten Werte der Gesamtzeitauflösung (Tab. 1) mit dem Experiment (Fig. 9), so ergibt sich eine angemessene Übereinstimmung. Wie aus Figur 9 ersichtlich ist, beträgt die Halbwertsbreite im direkten Strahl 5 ns. Bei Streumessungen ist nur die Breite der  $\gamma$ -Strahlgruppe von 5–6 ns beobachtbar (Fig. 12). Die Laufzeitunsicherheit der gestreuten Neutronen ist dagegen grösser, weil wegen der kleineren Geschwindigkeit der Wegunterschied infolge der endlichen Streukörper- und Szintillatordicke stärker ins Gewicht fällt. Aus der gemessenen  $\gamma$ -Linienbreite berechnet sich dann mit einer Laufzeit von 3,5 ns für eine Wegdifferenz von 5 cm eine Zeitaufklärung von 6,5 ns für 1 MeV-Neutronen und analog von 5,8 ns für 4 MeV-Neutronen.

Der mittlere Fehler der Flugzeit hängt von der Form der Auflösungskurve ab; er kann ungefähr der Halbwertsbreite gleichgesetzt werden. Es ergibt sich dann mit den oben berechneten Zeiten für 1 MeV-Neutronen

\*) Bei so schweren Kernen wie Pb, Hg und  $U^{238}$  stimmt praktisch die Kanalenergie mit der Laborenergie der gestreuten Neutronen überein.

ein  $\Delta t/t$  von  $\pm 3\%$  und für 4 MeV-Neutronen von  $\pm 5,5\%$ . Die Energieauflösung  $\Delta E/E = 2 \Delta t/t$  beträgt ca.  $\pm 60$  keV resp.  $\pm 450$  keV an den beiden Enden des Messbereichs beim benutzten Flugweg von 1,5 m.

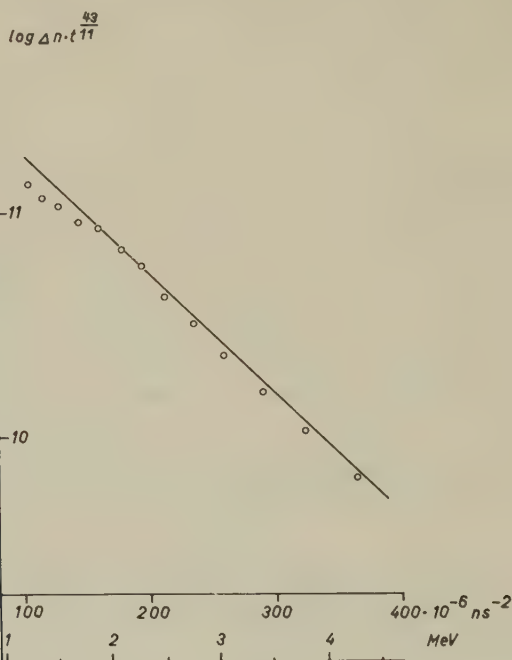


Fig. 10

Eichmessung an Wismuth

Eingezeichnet sind die Messpunkte und die Gerade, die sich bei einer Kerntemperatur von 1,05 MeV ergeben sollte

## 5.2 Bestimmung der relativen Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählers

Eine Möglichkeit zur direkten Messung der Ansprechwahrscheinlichkeit der Kombination von Photomultiplier und Szintillator bestand nicht. Zur indirekten Bestimmung wurde der Wert der Kerntemperatur von Wismuth (1,05 MeV) übernommen, den ROSEN und STEWART<sup>11)</sup> aus Messungen mit Photoplaten erhalten hatten.

Die Energieverteilung der an Bi gestreuten Neutronen wurde dreimal gemessen. Das Ergebnis einer der Messungen zeigt Figur 10. An die gemessene Verteilung legt man die Gerade an, die der Temperatur von 1,05 MeV entspricht und bestimmt aus der Abweichung der Werte die Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählers respektive den Korrekturfaktor

$1/\eta$ . Aus den drei Messungen ergaben sich die in Figur 11 dargestellten Korrekturfaktoren als Funktion der Neutronenenergie. Die grosse Fehler-schranke im Gebiet über 4 MeV entsteht durch den gegen hohe Energien stark anwachsenden Untergrund.

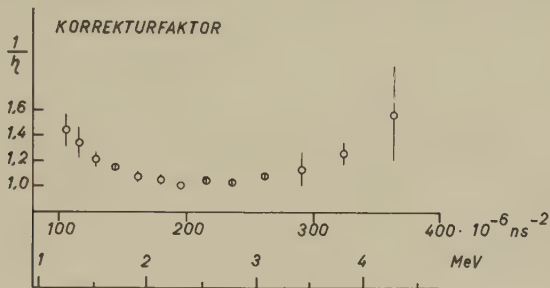


Fig. 11

Korrekturfaktor des Zählers als Funktion der Neutronenenergie bzw. der reziproken (Flugzeit)<sup>2</sup> bei einer Multiplierspannung von 2365 Volt

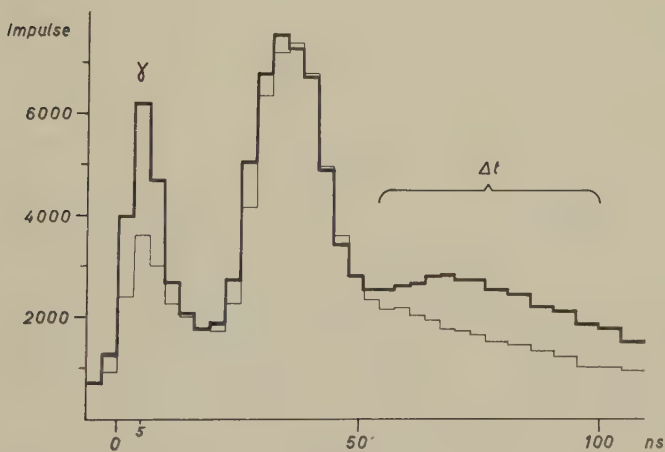


Fig. 12

Spektrum von Quecksilber mit Untergrund

Die dünn ausgezogenen Linien geben den zugehörigen Untergrund wieder. Das auf die  $\gamma$ -Strahlgruppe folgende breite Maximum ist zur Hauptsache durch ungestreute und in der Abschirmung elastisch gestreute Neutronen bedingt. Ebenfalls tragen die im Streukörper elastisch gestreuten Neutronen zu dieser Gruppe bei.  $\Delta t$  bezeichnet das zur Ermittlung der Kerntemperaturen benutzte Intervall.

Tabelle 1

Beiträge zur Verschmierung der Zeitauflösung der gesamten Apparatur

	Mit direktem Strahl 14,5-MeV- Neutronen	Mit gestreuten Neutronen Energie der Streuneutronen 1-4 MeV
	ns	ns
Dauer des Neutronenstosses . . . . .	2-3	2-3
Hochspannungsschwankungen . . . . .	1,5-3	1,5-3
Szintillatordicke, Streukörperdicke . . .	0,5	3-4
Elektronik . . . . .	2-3	2-3
Photomultiplier . . . . .	1	1
Totale Zeitauflösung . . . . .	3,4-5,3	4,5-6,6

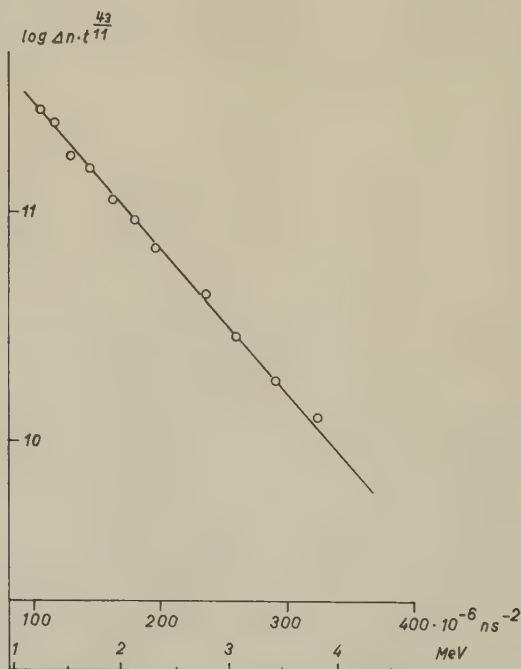


Fig. 13

Kerntemperatur von Quecksilber

Summe aller Hg-Messungen in der zur Bestimmung der Temperatur nach Seite 533 gewählten Darstellung. Die Gerade entspricht einer Temperatur von 0,87 MeV.



5.3 Resultate

Figur 12 ist ein Beispiel für ein unkorrigiertes Flugzeitspektrum mit Streukörper und eingetragenen Untergrund, während in den folgenden Figuren bereits die zur Ermittlung der Kerntemperaturen geeignete Darstellung der auf Untergrund und Ansprechwahrscheinlichkeit korrigierten Messwerte angewendet wurde.

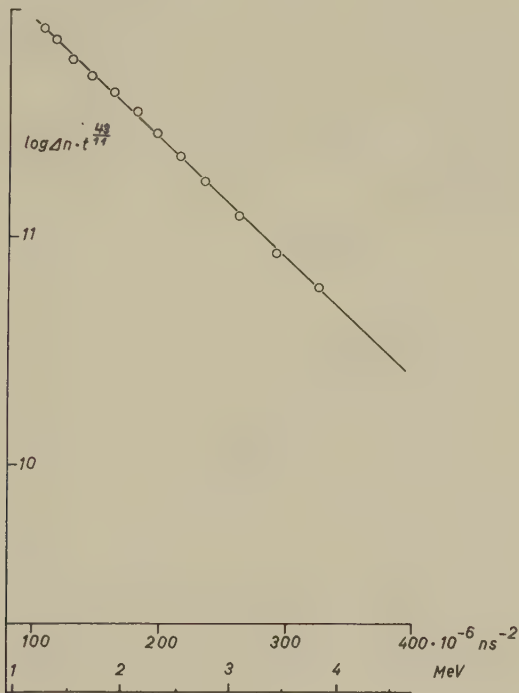


Fig. 14

Kerntemperatur von natürlichem Blei

Die dargestellte Summe aller Messungen ergibt eine Temperatur von 1,06 MeV

Tabelle 2

Kerntemperaturen von Pb, Pb<sup>206</sup> und Hg

	Kerntemperatur
Pb	1,06 ± 0,03 MeV
Pb <sup>206</sup>	0,98 ± 0,06 MeV
Hg	0,87 ± 0,05 MeV

Um experimentell abzuklären, ob die Mehrfachstreuung bei den gewählten Streukörperdimensionen die Resultate verfälscht, wurde die Kerntemperatur von Blei (natürliches Isotopenverhältnis) an einem Streukörper der in (2.4) erwähnten Dimensionen und an einem solchen mit rund dreimal grösserer Masse (zylindrisch, Durchm. 6 cm, Höhe 9 cm) gemessen. Am kleinen Körper wurde die Temperatur zu 1,01 MeV bestimmt; beim grossen resultierte ein Wert von 1,07 MeV. Unter der Annahme, dass die Reaktion über einen Compoundkern erfolgt, erwartet man, dass wegen der Mehrfachstreuung die Kerntemperatur zu tief gemessen wird. Der grössere Streukörper ergibt aber einen innerhalb der Fehlerschranken übereinstimmenden Wert und sogar die höhere Temperatur. Dies bedeutet, dass der Einfluss der Mehrfachstreuung vernachlässigt werden kann. In Figur 14 ist die Summe aller Messungen an natürlichem Blei abgebildet.

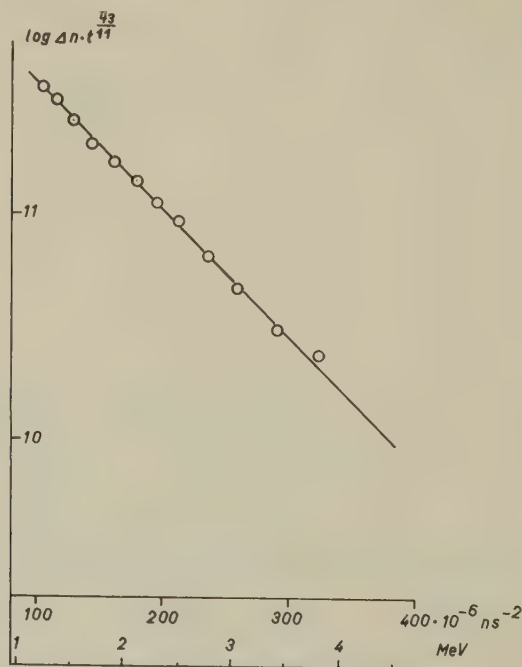


Fig. 15

Kerntemperatur von  $\text{Pb}^{206}$   
Als Temperatur ergibt sich 0,98 MeV

Um direkt den Einfluss der magischen Zahlen auf die Kerntemperatur festzustellen, wurde auch zu 88% mit  $\text{Pb}^{206}$  angereichertes Blei unter-

sucht (Fig. 15). Die Temperatur beträgt 0,98 MeV. In Tabelle 2 sind alle Resultate der Kerntemperaturmessungen zusammengestellt.

In einem weiteren Experiment wurde das Spektrum der an Uran gestreuten Neutronen gemessen (Fig. 16). Der Anteil der Spaltungsneutronen ist bereits so gross, dass eine Interpretation der Ergebnisse in Bezug auf die Kerntemperatur des Urans ohne Berücksichtigung des Fissionspektrums nicht möglich ist\*).



Fig. 16

Spektrum des natürlichen Urans, in gleicher Weise dargestellt wie die Messungen an Pb und Hg

#### 5.4 Diskussion

Durch den Winkel, unter dem der Streukörper von der Neutronenquelle aus gesehen wird, entsteht eine Energiebreite der einfallenden Neutronen von  $\pm 50$  keV bei einer mittleren Energie von 14,5 MeV. Bei der

\*) Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>12)</sup> setzt sich das Neutronenspektrum bei der Uranspaltung zusammen aus einem typischen Verdampfungsspektrum (inelastische Neutronen vor der Fission;  $n, nf$ ) und einer «WATT-Verteilung<sup>13)</sup>» der Neutronen aus den Spaltungsfragmenten.

grossen Anregungsenergie des Compoundkerns ist diese geringe Energiebreite für die Bestimmung der Kerntemperatur bedeutungslos.

Wie schon erwähnt, kommt eine Verfälschung des Energiespektrums der gestreuten Neutronen durch mehrfache Streuung in Frage. Die freie Weglänge für inelastische Streuung ist bei 1–4 MeV aber rund zehnmal grösser als der Streukörperdurchmesser, so dass zweimalige inelastische Streuung höchst unwahrscheinlich ist. Zu der häufiger eintretenden inelastisch-elastischen Doppelstreuung ist zu bemerken, dass durch die anzunehmende Isotropie der inelastischen und durch den minimalen Energieverlust der elastischen Streuung keine wesentliche Änderung des Spektrums der emittierten Neutronen zustande kommt\*).

Ergebnisse anderer Autoren<sup>14) 15) 16)</sup> an den gleichen Stoffen liegen bis jetzt nur über Blei vor. Mit Hilfe der Flugzeitmethode wurde dessen Temperatur von O'NEILL<sup>17)</sup> bestimmt. In Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten ergab sich eine Temperatur von ca. 0,75 MeV, wobei der Einfluss des  $(n, 2n)$ -Prozesses nicht berücksichtigt ist. Korrigiert man diesen Wert in der an anderer Stelle angegebenen Weise, so erhöht sich die Temperatur auf 0,9 MeV. Die Resultate der vorliegenden Arbeit dürften wegen der gesteigerten Auflösung genauer sein, immerhin muss die indirekte Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit des Neutronenzählers in diesem Zusammenhang nochmals erwähnt werden. Die Abstufung der Temperaturen von Hg, Pb<sup>206</sup> und Pb ist zwar nicht sehr ausgeprägt, lässt aber doch auf einen Einfluss der magischen Zahlen schliessen.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde in verdankenswerter Weise durch finanziellen Beitrag des Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

### Literaturverzeichnis

- 1) V. F. WEISSKOPF, Phys. Rev. 52, 295 (1937).
- 2) J. M. BLATT und V. F. WEISSKOPF, Theoretical Nuclear Physics (John Wiley & Sons, New York 1952).
- 3) W. HAUSER und H. FESHACH, Phys. Rev. 87, 366 (1952).
- 4) J. M. B. LANG und K. J. LE COUTEUR, Proc. Phys. Soc. A 67, 586 (1954).
- 5) W. WOCHNOWSKI, Diplom. Arbeit, Hamburg 1958.
- 6) C. M. TURNER und S. D. BLOOM, Rev. Sci. Instr. 29, 480 (1958).
- 7) T. K. FOWLER und W. M. GOOD, Nucl. Instr. 7, 245 (1960).
- 8) J. H. NEILER und W. M. GOOD, Fast Neutron Physics, part I (Interscience Publishers, Inc., New York 1960).

\*) Mit Hilfe des Monte-Carlo-Kalküls ist der Einfluss der Mehrfachstreuung für ähnliche Streukörperdimensionen von E. D. CASHWELL und C. J. EVERETT rechnerisch erfasst worden (Publikation von ROSEN und STEWART<sup>11)</sup>).

- <sup>9)</sup> I. A. D. LEWIS und F. H. WELLS, Millimicrosecond Pulse Techniques (Pergamon Press, London 1954).
- <sup>10)</sup> W. WEBER, C. W. JOHNSTONE und L. CRANBERG, Rev. Sci. Instr. 27, 166 (1956).
- <sup>11)</sup> L. ROSEN und L. STEWART, Phys. Rev. 107, 824 (1957).
- <sup>12)</sup> YU. A. VASIL'EV *et al.*, Soviet Phys. JETP 38, 483 (1960).
- <sup>13)</sup> B. E. WATT, Phys. Rev. 87, 1037 (1952).
- <sup>14)</sup> P. H. STELSON und C. GOODMAN, Phys. Rev. 82, 69 (1950).
- <sup>15)</sup> B. G. WHITEMORE und G. E. DENNIS, Phys. Rev. 84, 296 (1951).
- <sup>16)</sup> E. R. GRAVES und L. ROSEN, Phys. Rev. 89, 343 (1953).
- <sup>17)</sup> G. O'NEILL, Phys. Rev. 95, 1235 (1954).

## Necessary Restriction on Wightman Functions\*)

by **K. Hepp, R. Jost, D. Ruelle, and O. Steinmann**

Seminar für Theoretische Physik der ETH, Zürich, Switzerland

(23. VIII. 1961)

Wightman has translated his axioms of field theory into properties of the vacuum expectation values of field operators (Wightman functions)<sup>1)</sup>.

We will, as usual, illustrate the following remarks by the theory of a real scalar field  $A(x)$ ; then these functions take the form

$$\mathfrak{W}_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = (\Omega, A(x_1) A(x_2) \dots A(x_n) \Omega).$$

The necessary conditions for a sequence of such functions to correspond to the theory of a scalar field naturally decompose into linear and non-linear restrictions. It seems that one essential non-linear restriction has been overlooked till now. It is the purpose of this letter to emphasize this additional condition. It has to do with the uniqueness of the vacuum state  $\Omega$ .

We need the following axioms explicitly:

1. The translational invariance and the existence of a unitary translation operator  $T(a)$  defined by  $T(a) \Omega = \Omega$ ,  $T(a) A(x) T^*(a) = A(x + a)$ .
2. The spectrum conditions for the energy momentum vector  $P_\mu$  defined by  $T(a) = \exp i(P_\mu a^\mu)$ : The spectrum of  $P$  has an isolated simple eigenvalue at  $p_\mu = 0$ , corresponding to the eigenvector  $\Omega$ . All other points of the spectrum are in the forward cone.

The second axiom has the following consequence: let  $\chi(a) = (2\pi)^{-4} \int e^{i(p, a)} \tilde{\chi}(p) d^4p$  be a testing function and let the support of  $\tilde{\chi}(p)$  contain only the point  $p = 0$  of the energy momentum spectrum. Then  $\int \chi(a) T(a) d^4a = \tilde{\chi}(0) E_\Omega$  where  $E_\Omega$  is the projection on the vacuum state  $\Omega$ .

---

\*) Die vorliegende kurze Note war als Mitteilung in Phys. Rev. Letters gedacht. Sie teilte aber das Schicksal der grundlegenden Arbeit von HALL und WIGHTMAN beim Phys. Rev. und gelangt daher in ihrer ursprünglichen Form hier zum Abdruck. R. J.



This has as consequence for the Wightman functions

$$\begin{aligned} \int \chi(a) \mathfrak{W}_n(x_1, \dots, x_{k-1}, x_k + a, x_{k+1} + a, \dots, x_n + a) d^4a = \\ = \tilde{\chi}(0) \mathfrak{W}_{k-1}(x_1, \dots, x_{k-1}) \mathfrak{W}_{n-k+1}(x_k, \dots, x_n). \end{aligned} \quad (1)$$

*Proof*

$$\begin{aligned} \int \chi(a) \mathfrak{W}(x_1, \dots, x_{k-1}, x_k + a, \dots, x_n + a) d^4a = \\ = (\Omega, A(x_1) \dots A(x_{k-1}) \int \chi(a) T(a) d^4a A(x_k) \dots A(x_n) \Omega) = \\ = (\Omega, A(x_1) \dots A(x_{k-1}) \Omega) (\Omega, A(x_k) \dots A(x_n) \Omega). \end{aligned}$$

Equation (1) is essentially the additional condition mentioned above.

In a more technical way the following can be easily shown: If a sequence of (tempered) distributions  $\mathfrak{W}_n(x_1, \dots, x_n)$  satisfies all the Wightman properties and in addition the equations

$$\begin{aligned} \int \varphi^*(x_1, \dots, x_n) \mathfrak{W}_{2n}(x_n, \dots, x_1, y_1, \dots, y_n) \varphi(y_1, \dots, y_n) d^{4n}x d^{4n}y = \\ = \left| \int \mathfrak{W}_n(x_1, \dots, x_n) \varphi(x_1, \dots, x_n) d^{4n}x \right|^2 \end{aligned} \quad (2)$$

for all testing functions  $\varphi(x_1, \dots, x_n)$  of which the Fouriertransform  $\tilde{\varphi}(p_1, \dots, p_n)$  vanishes if  $p_1 + p_2 + \dots + p_n \neq 0$  is in the spectrum of  $P$ , then these  $\mathfrak{W}_n$  are Wightman functions to a field  $A(x)$ , which satisfies all the Wightman axioms. Our condition (2) insures the uniqueness of the vacuum.

### Remarks

1. The condition (2) is seemingly weaker than (1). It however insures (together with the Wightman-conditions) the validity of (1).
2. The condition (2) is independent of the Wightman conditions. In order to see this we remark that from two different sequences  $\mathfrak{W}_n^{(1)}$  and  $\mathfrak{W}_n^{(2)}$  satisfying the Wightman conditions we can construct a third sequence  $\mathfrak{W}_n = \alpha \mathfrak{W}_n^{(1)} + (1 - \alpha) \mathfrak{W}_n^{(2)}$ , also satisfying the same conditions, provided  $0 \leq \alpha \leq 1$ . If we assume now that (2) is also satisfied, then (1) can be used for  $\mathfrak{W}_n$ ,  $\mathfrak{W}_n^{(1)}$  and  $\mathfrak{W}_n^{(2)}$  and leads (provided that  $\tilde{\chi}(0) \neq 0$ ) to

$$\begin{aligned} (\alpha \mathfrak{W}_k^{(1)} + (1 - \alpha) \mathfrak{W}_k^{(2)}) (\alpha \mathfrak{W}_{n-k}^{(1)} + (1 - \alpha) \mathfrak{W}_{n-k}^{(2)}) = \\ = \alpha \mathfrak{W}_k^{(1)} \mathfrak{W}_{n-k}^{(1)} + (1 - \alpha) \mathfrak{W}_k^{(2)} \mathfrak{W}_{n-k}^{(2)} \quad \text{or, if} \quad \alpha(1 - \alpha) \neq 0, \end{aligned}$$

$$(\mathfrak{W}_k^{(1)} - \mathfrak{W}_k^{(2)}) (\mathfrak{W}_{n-k}^{(1)} - \mathfrak{W}_{n-k}^{(2)}) = 0$$

from which we get the contradiction  $\mathfrak{W}_m^{(1)} = \mathfrak{W}_m^{(2)}$  for all  $m$ .

3. The condition (1) is closely related to Haag's cluster property for Wightman functions<sup>2)</sup>.

The preceding note grew out of a discussion about a paper by E. C. G. SUDARSHAN and K. BARDAKI<sup>3)</sup>.

### References

- <sup>1)</sup> A. S. WIGHTMAN, Phys. Rev. *101*, 860 (1956).
- <sup>2)</sup> R. HAAG, Phys. Rev. *112*, 669 (1958); G. F. DELL'ANTONIO and P. GULMANELLI, Nuovo Cimento [10] *7*, 38 (1959); H. ARAKI, Annals of Physics *11*, 260 (1960).
- <sup>3)</sup> E. C. G. SUDARSHAN and K. BARDAKI: The Nature of the Axioms of Relativistic Quantum Field Theory (preprint NYO - 9687).

# The Dirac Matrices and the Signature of the Metric Tensor

by L. O'Raifeartaigh

Institut für Theoretische Physik der Universität Zürich

(16. XII. 1960)

*Summary.* A problem mentioned by JAUCH and RÖHRLICH (1955, p. 430) in connexion with the Dirac matrices is solved. The problem concerns certain properties of the matrices of charge-conjugation and time reversal. The reason for the difficulty of this problem becomes clear. It is due to the fact that the properties in question are dependant on the signature of the metric tensor  $g_{\mu\nu}$ . On account of this latter result, the connexion between the Dirac matrices and the signature of the metric is investigated further and the different special representations of the Dirac matrices (i.e. Hermitian, real etc.) which can exist for each possible signature are found.

## Introduction

In carrying out the charge conjugation and time reversal transformations in quantum field theory one has occasion to define the two matrices  $C$  and  $D$  by

$$\gamma_{\mu}^* = C \gamma_{\mu} C^{-1}, \quad \begin{pmatrix} -\gamma_0^* \\ \gamma_i^* \end{pmatrix} = D \begin{pmatrix} \gamma_0 \\ \gamma_i \end{pmatrix} D^{-1}, \quad (1)$$

where  $*$  denotes complex, not Hermitian, conjugate, and  $\gamma_{\mu}$  are the usual Dirac matrices satisfying

$$\{\gamma_{\mu}, \gamma_{\nu}\} = 2 g_{\mu\nu}, \quad (2)$$

$g_{ii} = 1$ ,  $g_{00} = -1$  (JAUCH and RÖHRLICH (1955), pp. 90, 94). For space inversion, one has occasion to consider a matrix  $S$  defined by

$$\begin{pmatrix} \gamma_0 \\ -\gamma_i \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} \gamma_0 \\ \gamma_i \end{pmatrix} S^{-1} \quad (3)$$

but it is obvious that  $S = \gamma_0$ , so that the matrix  $S$  requires no further consideration.

It follows immediately from (1) that

$$C^* C = c I, \quad D^* D = d I, \quad (4)$$

where  $c$  and  $d$  are numbers ( $I$  is the unit matrix), and it follows from (4) that

$$c = c^*, \quad d = d^*, \quad (5)$$

so that they are also *real* numbers. What does not follow so easily from (1) and (4) is that

$$c > 0, \quad d < 0, \quad (6)$$

although these relations are absolutely vital for the invariance of the theory under the transformations in question\*).

As far as we know, the only proof of (6) existing consists in showing that (6) is independent of the representation of the  $\gamma_\mu$ 's, and then showing that (6) is valid for some explicit representation (JAUCH and RÖHRLICH (1955), pp. 90, 430, especially, p. 430). This sort of proof is rather unsatisfactory, particularly since this is the only point in field theory in which it is necessary to use an explicit representation. It seems to us, therefore, worthwhile to give a rather simple proof of (6) which is representation-independent. This proof is given in 1.

The question might well be asked why this particular problem presents so much difficulty. This question is discussed and the answer to it is given in 2. The answer is that the relations (6) depend, in fact, on the signature of the metric  $g_{\mu\nu}$  in (2). To facilitate discussions concerning the signature of the metric, a metric tensor  $M$  is then defined in 2 and this turns out to have some very simple and interesting properties.

The general connexion between the signature of the metric and the representations of the  $\gamma$ -matrices is discussed in 3. It has seemed to us that the most practical and useful way of examining this question is to establish the various special representations of the  $\gamma$ 's (i. e. Hermitian, real etc. representations) which can exist for each signature. Throughout the paper we consider only irreducible (i.e.  $4 \times 4$ ) representations of the  $\gamma$ 's.

### 1. Proof of equation (6)

The first step in the proof of (6) is the rather obvious one of showing that the signs of  $c$  and  $d$  are interrelated, so that, at any rate,  $cd < 0$ . This is shown as follows. By inserting in (1) one can easily verify that if  $C$  satisfies the first equation of (1), then

$$D = \alpha C \gamma_0 \gamma_5 \quad (7)$$

satisfies the second ( $\alpha$  any number). Hence, by a well-known theorem (JAUCH and RÖHRLICH (1955), p. 425),  $D$  is uniquely determined in terms of  $C$  (up to a constant factor). But then

---

\*) Note the although  $C$  and  $D$  are defined only up to a constant factor, the relations (4), (5) are invariant under a change of this factor. In fact, if we change  $D$ , for example, to  $D' = \alpha D$ ,  $\alpha$  any number, we find that  $d' = (\alpha^* \alpha) d$  so that the sign of  $d$  remains unchanged. The change in the *magnitude* of  $d$  under such a transformation can be used to make  $|d| = 1$ , thus determining  $D$  to within a phase factor. Similarly for  $C$ .

$$\begin{aligned} d &= D^* D = \alpha^* \alpha C^* \gamma_0^* \gamma_5^* C \gamma_0 \gamma_5 = \alpha^* \alpha C^* C \gamma_0 \gamma_5 \gamma_0 \gamma_5 = \\ &= -\alpha^* \alpha C^* C \gamma_0^2 \gamma_5^2 = (-1)^3 \alpha^* \alpha C^* C = -\alpha^* \alpha c \end{aligned} \quad (8)$$

as required.

The second step in the proof consists therefore in proving *either*  $c > 0$  or  $d < 0$ . The question is: which? In (1) the first equation is the more compact one, and so it would appear that  $c > 0$  should be the easier relation to prove. But, in fact, this is not the case, and  $d < 0$  is much more easily established. The key to the solution is to note that the second equation of (1) can also be written compactly, namely, as

$$\gamma_\mu^{*-1} = D \gamma_\mu D^{-1} \quad (9)$$

and to note that (9) suggests making use of the well-known result (proved below for completeness' sake) that unitary representations of the  $\gamma$ -matrices always exist. (We do not, of course, need to give such a representation explicitly, we need only to know that it exists). For *this* class of representations (9) becomes

$$\gamma_\mu^\sim = D \gamma_\mu D^{-1} \quad (10)$$

( $\sim$  means transpose). But for *all* representations, PAULI (1936) has defined a matrix  $B$  by

$$\gamma_\mu^\sim = B \gamma_\mu B^{-1} \quad (11)$$

and deduced that from (11) alone

$$B^\sim = b B \quad (12)$$

with  $b = -1$ .

Hence, for the unitary representations

$$D = \beta B \quad (13)$$

where  $\beta$  is some constant, and so

$$d = D^* D = \beta^* \beta B^* B = -\beta^* \beta B^* \sim B = -\beta^* \beta B^+ B < 0, \quad (14)$$

and since the sign of  $d$  is representation independent,  $d < 0$  as required.

It remains only to give the usual proof that unitary representations of the  $\gamma$ -matrices exist: Out of the four  $\gamma$ -matrices one forms the usual sixteen linearly independent matrices ( $1, \gamma_\mu, \sigma_{\mu\nu}, \gamma_\mu \gamma_5, \gamma_5$ ) and also the sixteen matrices ( $-1, -\gamma_\mu, -\sigma_{\mu\nu}, -\gamma_\mu \gamma_5, -\gamma_5$ ). One sees immediately that these thirty two matrices form a group. Hence, the problem reduces to proving the standard theorem that any representation of a group can

be made unitary by a similarity transformation. This is proved as follows. Let  $G_r$ ,  $r = 1 \dots n$  be  $n$  matrices representing a group. Let

$$A = \sum_{s=1}^{s=n} G_s^+ G_s. \quad (15)$$

$A$  is Hermitian and, therefore, a unitary transformation  $u$  exists so that

$$u A u^+ = \lambda \quad (16)$$

where  $\lambda$  is a (real) diagonal matrix. Then

$$g_r = \lambda^{1/2} u G_r u^+ \lambda^{-1/2} \quad (17)$$

is a unitary representation of the group.

## 2. Rôle of the signature of the metric: Metric Matrix

In connexion with the proof given in 1 two questions might well be asked:

(1) Although no use is made of an explicit representation of the  $\gamma$ 's in the proof, nevertheless use is made of the *existence* of a certain class of representations. Would it not be possible to find a proof which does not make use of even the *existence* of such particular representations (such as PAULI's proof that for the  $B$ -matrix,  $b = -1$ )?

(2) It might be asked why the problem of proving  $c > 0$ ,  $d < 0$  provides so much difficulty (when again, the proof that  $b = -1$ , for example, though very ingenious, is relatively easy)?

These two questions are intimately connected, and both are answered by noting that the relations  $c > 0$ ,  $d < 0$  differ from the relation  $b = -1$  in one very fundamental way, namely, that whereas the relation  $b = -1$  depends only on the group properties of the  $\gamma$ -matrices, the relations  $c > 0$ ,  $d < 0$  depend not only on the group properties but also on the signature of the metric tensor used in (2). That is to say,  $b = -1$ , no matter what signature the metric has, but  $c > 0$ , for example, only for certain signatures (of which  $(+++)$ , of course, is one). To persuade ourselves of this, let us consider the signature  $(++++)$ . With this signature, the unitary representations of the  $\gamma$ 's (which always exist since in the proof of 1 the signature of  $g_{\mu\nu}$  played no rôle) is also a Hermitian representation ( $\gamma_\mu = \gamma_\mu^{-1} = \gamma_\mu^+$ ). But then the first equation of (1) becomes for this representation

$$\gamma_\mu \sim C \gamma_\mu C^{-1} \quad (18)$$

so that all the arguments that were applied in 1 to show that  $d < 0$  can be applied here to show that  $c < 0$ . Since  $c > 0$  for the signature  $(+++)$



in 1 we see clearly that the sign of  $c$  is signature dependent\*). This is why it is so difficult to determine the sign of  $c$  (question (2)) and why a general proof depending only on the group properties of the  $\gamma$ 's is not possible (question (1)).

Having seen that the signature of the metric plays such an important rôle in questions such as those just considered, we have thought it worthwhile to investigate the influence of the signature on the representations of the  $\gamma$ 's in a general way. Practically, we do this as follows. We investigate what sort of special representations of the  $\gamma$ 's (Hermitian, real etc.) can exist for each signature. The advantage of this method is that once one knows for any metric which sort of special representations exist, one can determine immediately and without the slightest trouble the signs of all such troublesome constants as  $b$ ,  $c$ ,  $d$  above. For example, let us suppose that we know (it will be proved below) that for the metric  $(+++-)$  real representations exist. Then in (1) we could assume that we were using such a real representation so that (1) would read

$$\gamma_\mu = C \gamma_\mu C^{-1} \quad (19)$$

from which

$$C = \alpha I, \quad c = \alpha^* \alpha > 0 \quad (20)$$

follow immediately.

Before going into this question of special representations in detail (which will be done in 3) we find it useful to define here a *metric tensor*  $M$  by

$$\gamma^\mu \equiv \gamma_\mu^{-1} = M \gamma_\mu M^{-1}. \quad (21)$$

Non-singular  $M$  always exists since  $\gamma_\mu^{-1}$  is a possible representation of the  $\gamma_\mu$ . This matrix  $M$  has a very interesting and useful property, which we shall now describe.

There are sixteen possible signatures for the metric  $g_{\mu\nu}$  which may be divided into five classes as follows:

$(++++)$	with 1 member,
$(+++-)$ , $(++-+)$ etc.	with 4 members,
$(++--)$ , $(+-+-)$ etc.	with 6 members,
$(+---)$ , $(-+--)$ etc.	with 4 members,
$(-----)$	with 1 member.

(Of course, in physics, only three of these metrics are used extensively  $(++++)$ ,  $(+++-)$  and  $(-----)$ .) The property of  $M$ , which we wish

\*) Of course, in the case of the metric  $(++++)$ ,  $c < 0$ , and not  $c > 0$ , is just what is required by the charge conjugate transformation, since the coordinates  $x_\mu$  have different reality properties for this signature.

to describe is the following. For the sixteen possible signatures listed, the corresponding sixteen possible  $M$ 's are

$$1, \gamma_5 \gamma_\mu, \gamma_5 \sigma_{\mu\nu}, \gamma_\mu, \gamma_5 \text{ respectively!}$$

(the  $\mu$  in  $\gamma_5 \gamma_\mu$ , for example, is equal to that integer for which the minus sign appears in the signature).

A further property of  $M$  will be very useful. If  $B$  is the Pauli  $B$ -matrix given by (11) and (12) then

$$M^\sim = B M B^{-1} (\eta_M) \quad (22)$$

where  $\eta_M$ , a numerical factor, is equal to  $(1, -1, -1, 1, 1)$  for the five classes of signatures shown above, in the order listed.

### 3. Special representations of the $\gamma_\mu$ -matrices

We shall establish in this section the following two theorems.

*Theorem I (metric independent theorem):*

(a) Unitary representations of the  $\gamma_\mu$ 's exist for all signatures, anti-unitary representations for none.

(b) Symmetric representations exist for no signature, antisymmetric representations exist for no signature.

*Proof:* (a) The first part of (a) has already been established in 1. To prove the second part, let  $\gamma_\mu$  be one of the existing unitary solutions and  $\gamma_\mu'$  a supposed anti-unitary solution. Then by the usual well-known theorem, quoted in 1, non-singular  $S$  exists such that

$$\gamma_\mu' = S \gamma_\mu S^{-1}.$$

Taking Hermitian conjugates

$$\gamma_\mu'^+ = S^{-1+} \gamma_\mu^+ S^+,$$

by hypothesis

$$\gamma_\mu'^{-1} = S^{-1+} \gamma_\mu^{-1} S^+,$$

taking the inverse

$$-\gamma_\mu' = S^{-1+} \gamma_\mu S^+.$$

Hence

$$S \gamma_\mu S^{-1} = S^{-1+} (-\gamma_\mu) S^+ = S^{-1+} \gamma_5 \gamma_\mu \gamma_5^{-1} S^+,$$

so that by the same well-known theorem

$$S = S^{-1+} \gamma_5. \quad (25)$$

Hence

$$\text{Tr } S^+ S = \text{Tr } \gamma_5 = 0, \quad (26)$$

which is impossible for  $S \neq 0$ . Thus (a) is established.

To establish (b) we use the procedure used by PAULI to prove that  $B^\sim = -B$ . We suppose that a symmetric representation of the  $\gamma_\mu$  exists. Then it is easy to show that the ten linearly independent matrices  $\sigma_{\mu\nu}$  and  $\gamma_\mu \gamma_5$  are anti-symmetric, which is impossible since only six linearly independent anti-symmetric  $4 \times 4$  matrices exist. Similarly the existence of an anti-symmetric representation of the  $\gamma_\mu$  would imply the existence of the ten linearly independent anti-symmetric matrices  $\gamma_\mu, \sigma_{\mu\nu}$ . This completes the proof of theorem I.

*Theorem II (metric dependant theorem):*

(a) Hermitian representations of the  $\gamma_\mu$ 's exist only for the signature  $(++++)$ , anti-Hermitian only for  $(----)$ .

(b) Real representations exist only for the signatures  $(+++-)$  etc. and  $(+--+)$  etc., pure imaginary only for  $(---+)$  etc. and  $(+---)$  etc.

*Proof:* (a) We let  $\gamma'_\mu$  be a Hermitian representation of the  $\gamma_\mu$ 's and let  $\gamma_\mu$  be the usual unitary representation. Then with non-singular  $S$

$$\left. \begin{aligned} \gamma'_\mu &= S \gamma_\mu S^{-1}. \\ \text{Taking Hermitian conjugates} \\ \gamma'^{\dagger}_\mu &= S^{-1\dagger} \gamma_\mu^\dagger S^\dagger, \\ \text{by hypothesis} \\ \gamma'_\mu &= S^{-1\dagger} \gamma_\mu^{-1} S^\dagger. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Hence

$$S \gamma_\mu S^{-1} = S^{-1\dagger} \gamma_\mu^{-1} S^\dagger \quad (28)$$

or

$$\gamma_\mu S^\dagger S \gamma_\mu = S^\dagger S, \quad (29)$$

so that

$$\text{Tr } S^\dagger S = \text{Tr } \gamma_\mu S^\dagger S \gamma_\mu = \text{Tr } S^\dagger S \gamma_\mu^2 = \gamma_\mu^2 \text{Tr } S^\dagger S \quad (30)$$

i.e. for all  $\mu$

$$\gamma_\mu^2 = 1, \quad \text{or} \quad g_{\mu\mu} = 1 \quad (31)$$

as required.

The second part of (a) is shown by noting that a representation for any metrics is obtained by multiplying by a factor  $i$  any representation of the conjugate metric (i.e. the metric obtained from the first by changing in the signature all the pluses to minuses and vice versa).

(b) the proof of this part of Theorem II is more difficult. Let  $\gamma'_\mu$  be a real representation of the  $\gamma_\mu$ 's and  $\gamma_\mu$  a unitary representation. As usual, with non-singular  $S$

$$\left. \begin{aligned} \gamma'_\mu &= S \gamma_\mu S^{-1}, \\ \text{taking complex (not Hermitian) conjugates} \\ \gamma_\mu^{1*} &= S^* \gamma_\mu^* S^{*-1}, \\ \text{by hypothesis} \\ \gamma'_\mu &= S^* \gamma_\mu^{-1} S^{*-1} = S^* B M \gamma_\mu M^{-1} B^{-1} S^{*-1} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

by definition of  $M$  (the metric tensor which we now use for the first time) and  $B$ .

Hence by the usual theorem

$$B M = \alpha S^{*-1} S \quad (33)$$

(where  $\alpha$  is a number) so that

$$B^* M^* B M = \alpha^* \alpha S^{-1} S^* S^{*-1} S = \alpha^* \alpha > 0. \quad (24)$$

Hence from (22)

$$\eta_M M^* \sim B^* B M > 0 \quad (35)$$

or from (12)

$$-\eta_M M^+ B^+ B M > 0 \quad (36)$$

i.e.

$$\eta_M < 0.$$

From (22), however, this is possible *only* for the signatures  $(+++)$  etc. and  $(++-)$  etc. It still has to be shown that in these two cases real representations do, in fact, exist. To show this let  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  be the two *real*  $(2 \times 2)$  Pauli spin-matrices. Then

$$\begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \sigma_2 \\ \sigma_1 \sigma_2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (37)$$

and

$$\begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \sigma_2 \\ \sigma_1 \sigma_2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (38)$$

are real representations for the signatures  $(+++)$  etc. and  $(++-)$  etc. respectively. Thus the first part of (b) is established. Since, however  $(---)$ , etc. and  $(+-)$  etc. are metrics conjugate to the two just mentioned, the second part of (b) follows immediately.

### Acknowledgements

I should like very much to thank Professor W. HEITLER for his kind interest and help during the course of the present work.

I am also very much indebted to the Swiss Nationalfonds for financial assistance while engaged on this problem.

### References

- J. M. JAUCH and F. RÖHRLICH, *The Theory of Photons and Electrons* (London 1955).  
W. PAULI, *Ann. Inst. Henri Poincaré* 6, 109 (1936).

## Further Investigations on the Non-Local Convergent Field Theory

by **L. O'Raifeartaigh** and **Y. Takahashi**

(Institut für Theoretische Physik, Universität Zürich and  
Dublin Institute for Advanced Studies)

(16. XII. 1960)

*Summary:* The non-local field theory of HEITLER and ARNOUS is compared with experiment in a rather exhaustive manner. It turns out that the theory in its original form is not in agreement with *all* experimental results (in particular it does not predict a zero self-mass for the photon) but that a certain very ad hoc modification of the theory can be introduced so that all the discrepancies between the theory and the present day experimental data vanish. It is pointed out that the Heitler-Arnous theory is so far the only theory which provides a reasonable explanation of the various mass differences.

### Introduction

In spite of the striking successes of renormalized field theory, it is becoming increasingly evident that such a theory is insufficient to account for a number of experimental results. The most obvious example of this state of affairs is provided by the various mass-differences ( $\pi^+ - \pi^0$ ,  $p - n$ ,  $\Sigma^+ - \Sigma^-$  etc.) for which the renormalized theory offers no explanation whatever. To explain these mass-differences a different type of theory is necessary, and obviously one of the first requirements of such a theory is that it be convergent.

In two recent papers<sup>1) 2)</sup>, which will be referred to below as I and II, one such theory has been proposed. We shall call this the Heitler-Arnous or HA theory. A detailed investigation of this theory carried out in I, II, a third paper<sup>3)</sup>, the present paper and some unpublished work, shows that the HA theory can certainly be made convergent in all orders of perturbation, that it offers an explanation of the mass-differences in good qualitative agreement, at least, with experiment<sup>4) 5) 6) 7)</sup> and that it is in excellent agreement with experiment for a large number of other effects, such as Compton-scattering (Klein-Nishina formula) but not for *all* known effects, at least in its original form, a situation which will be discussed presently.

It turns out, however, that in the HA theory it is virtually impossible to obtain strict relativistic and gauge-invariance simultaneously with con-



vergence. (Of course, the theory is invariant under purely *spatial* rotations.) This difficulty of reconciling invariance with convergence (which is, of course, common to *all* known field theories and which has existed ever since field theory, classical or quantized, exists) suggests a critical attitude toward the exact fulfillment of the former, in spite of the fact that the success of the Lamb shift and other calculations of the local theory rest on a *postulated* relativistic and gauge-invariance.

The primary purpose of the present paper (which is carried out in Part II i.e. sections 4–8) is to investigate in detail the consequences of the lack of gauge and relativistic invariance in the HA theory, by comparing that theory with experiment. In view of the difficulties mentioned we shall here take the attitude that *only if the lack of invariance involves a contradiction with experiment shall we regard this lack of invariance as a weakness of the theory.*

The result of this investigation is already known for certain physical processes, namely, those which do not involve integration over virtual momenta in their theoretical calculation (e.g. Compton scattering) and those which involve only integrations which would be convergent in the local *unrenormalized* theory. In these cases, there is a certain departure from relativistic and gauge invariance in second and higher orders of perturbation\*, but it is much too small to be in contradiction with present day experiments (with energies less than 1 BeV). The important question is: what about the effects such as the Lamb shift which involve for their calculation integrations over virtual momenta which would diverge in the local *unrenormalized* theory? In this paper the investigation of such effects will be carried out in a fairly exhaustive manner, all second order effects, as well as all the (experimentally) important higher order effects (anomalous magnetic moment of the electron, Lamb shift and radiative corrections to scattering) being taken into account. The result of the investigation is that the HA theory runs into a serious difficulty in connection with the photon self-energy (it turns out to be negative definite and not zero as required). Furthermore the same difficulty reappears, and in a more acute form, in some of the higher order effects, notably the anomalous magnetic moment effect. The theory also encounters other difficulties in connection with the magnetic moment, but these are not quite so serious.

The remarkable fact in connection with the photon self-energy is that its negative definite character follows, roughly speaking, *only* from the

---

\*) In first order of perturbation, there is a departure from the results of the local theory, but with suitable formfactors (cf. section 1) this departure may be relativistically and gauge invariant. In any case, it is again much too small to be in contradiction with experiment.

fact that the Hamiltonian (in the interaction picture) is linear in the radiation field (i. e. of first order in  $e$ ) and is Hermitian! A consequence of this is that the photon self-energy must be negative definite in *any* theory satisfying these simple conditions. In particular, it must be negative definite in the local theory also. But in that case, the situation is saved by the fact that the photon self-energy is also *infinite*, which allows certain manipulations (depending for their success on the very divergence of the integral in question) to be used in order to make it zero. The inconsistency of such a procedure is obvious.

Suggestions for circumventing the photon selfenergy difficulty in the HA theory (e.g. by means of a charge renormalization) will be given. There are six suggestions in all. These do not necessarily exhaust all the possibilities, of course, and further suggestions would be welcome. It turns out that only one of the six suggestions is of any use. It consists in adding to the first-order Hamiltonian certain terms of higher order in  $e$  (in particular a term of second order in  $e$ , i.e. a term bilinear in the radiation field. This second order term is of such a form that it can be regarded as the non-local analogue of the photon mass "renormalization" term of the local theory). This suggestion has the merit that it not only removes the photon self-energy difficulty, but can be so modified that it also *removes all further discrepancies* between the HA theory and experiment. It has the drawback, however, that the form of the new higher order terms in the Hamiltonian is ad hoc in the extreme, and so too much value should not be attached to this suggestion. Perhaps the necessity of adding such higher order terms to the Hamiltonian shows that the starting point (interaction picture) of the HA theory, though the most suitable for obtaining convergence, may not be the simplest. It could be that the higher order terms in the Hamiltonian emerge as natural consequences of a different starting point. It might be well to add that these extra terms in the Hamiltonian do not disturb the convergence of the HA theory in any way.

The result of all these considerations is that the HA theory in its original form (as in I and II) is not in full agreement with experiment, and can only be brought into full agreement by an ad hoc modification, as has just been described. Thus, it cannot be regarded as a satisfactory theory by any means. But it has certain merits. Its *does* account for all the usual effects of quantum electrodynamics even if it does so in an ad hoc way. It offers simultaneously a reasonable explanation of the various mass-differences. And once the need for a convergent theory is accepted, it furnishes a simple model of such a theory – in fact, it is the *only* existing model apart from the extreme non-relativistic extended source model (of which it is a natural extension). Perhaps the present situation can best

be seen by contrasting the local renormalized theory, and the HA theory schematically, as follows:

	Local theory (divergent)	HA theory (convergent)
mass-differences	unobtainable	qualitative agreement with experiment
effects involving either no integration over virtual momenta or only integrations which would be convergent in the local <i>unrenorma-</i> <i>lized</i> theory	excellent agreement with experiment	excellent agreement with experiment
effects involving inte- grations which would be divergent in the local <i>unrenormalized</i> theory	excellent agreement with experiment using renorma- lisation and prescriptions which <i>enforce</i> invariance	agreement with experi- ment reached by adding an ad hoc second order term to the Hamiltonian

The main part of the present paper, which has just been discussed, is carried out in Part II i.e. sections 4–8. In Part I, i.e. sections 1–3, some theoretical questions which arose in I and II are settled. First, some specific types of form-factor are discussed. Then it is shown that, by the addition of a certain second order term  $H_2$  to the Hamiltonian, the HA theory can be made gauge invariant (in second order of perturbation theory at any rate) but that it probably can *not* be made relativistically invariant. Only the results (just mentioned) of Part I, and not the details are necessary for Part II.

PART I

Type of form-factor

As mentioned in I, the non-local HA theory consists in replacing, in the interaction picture, the usual interaction Hamiltonian by a non-local interaction i.e.

$$\begin{aligned} H(x_0) = e \int d^3x \, \bar{\psi}(x) \, \gamma_\mu \psi(x) \, A_\mu(x) &\rightarrow e \int d^3x \, d^4(x' \, x'' \, x''') \, \bar{\psi}(x') \times \\ &\times \Gamma_\mu(x - x', x - x'', x - x''') \, \psi(x'') \, A_\mu(x''') \end{aligned} \tag{1.1}$$

and leaving the *free* fields  $\psi(x)$ ,  $A_\mu(x)$  unchanged.

In I and II virtually no restrictions were placed on the form-factor  $\Gamma_\mu(x-x', x-x'', x-x''')$ . In fact, it had only to be translational invariant and to satisfy a hermiticity condition and a necessary normalization condition. In this section we want to examine the structure of  $\Gamma_\mu(x-x', x-x'', x-x''')$  in more detail.

In the first place we assume that  $\Gamma_\mu(x-x', x-x'', x-x''')$  contains no creation or destruction operators (i.e. it is a  $c$ -number in the Hilbert space of these operators) but we allow it to be a function of the sixteen linearly independent  $\gamma$ -matrices (i.e. it may be a  $q$ -number in spinor space. For short, we shall call it a  $q$ -number form-factor in this case). Secondly, for the sake of simplicity, we can restrict ourselves, except where explicitly mentioned, to the special case  $\Gamma_\mu(x-x', x-x'', x-x''')$  equal to  $\Gamma_\mu(x-x', x-x'') \delta^4(x-x''')$ . It will be seen that the more general type of form-factor  $\Gamma_\mu(x-x', x-x'', x-x''')$  has no great advantage over the simpler  $\Gamma_\mu(x-x', x-x'') \delta^4(x-x''')$ , particularly in connection with the most serious difficulty of the HA theory, the negative definite photon self-energy. With  $\Gamma_\mu(x-x', x-x'')$  we can write

$$H(x_0) = \int d^3x Q_\mu(x) A_\mu(x)$$

with

$$Q_\mu(x) = \int d^4(x' x'') \bar{\psi}(x') \Gamma_\mu(x-x', x-x'') \psi(x''). \quad (1.2)$$

We now wish to see what conditions are imposed on  $\Gamma_\mu(x-x', x-x'')$  by demanding *relativistic invariance in first order of perturbation theory* (this means in the terms proportional to  $e$  in a perturbation theory expansion, not the first non-vanishing terms, which may be of order  $e^2$  or higher for particular effects.). Writing  $\Gamma_\mu(p, q)$  for the Fourier transform of  $\Gamma_\mu(x-x', x-x'')$ , it is not difficult to see that first order relativistic invariance demands that  $\Gamma_\mu(p, q)$  be a covariant function of its arguments i.e.

$$\begin{aligned} \Gamma_\mu(p, q) = & \gamma_\mu [A(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) + \gamma_5 A'(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q})] + \not{p}_\mu [B(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) + \gamma_5 B'(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q})] + \\ & + q_\mu [C(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) + \gamma_5 C'(\mathbf{p} \cdot \mathbf{q})] \end{aligned} \quad (1.3)$$

where  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}$  means a four-vector product and  $A, A', \dots, C'$  are arbitrary functions. When the form-factor is an ordinary  $c$ -number factor, only  $A$  is not zero.

If, now, in addition to first order relativistic invariance, we demand *first order gauge invariance* we have

$$\begin{aligned} e \int d^4x Q_\mu(x) A_\mu(x) &= e \int d^4x Q_\mu(x) [A_\mu(x) + \Lambda(x)_{,\mu}] \\ \Lambda(x)_{,\mu} &= \frac{\partial}{\partial x_\mu} \Lambda(x), \end{aligned} \quad (1.4)$$

from which

$$e \int d^4x \, Q_{\mu}(x)_{,\mu} A(x) = 0 \quad (1.5)$$

since  $A(x)$  is arbitrary this means that

$$Q_{\mu}(x)_{,\mu} = 0. \quad (1.6)$$

The effect of (1.6) on the  $\Gamma_{\mu}(p, q)$  of (1.3) is easily seen by taking the Fourier transform of  $Q_{\mu}(x)$  in (1.2). We find (since (1.6) must be valid for all possible states)

$$\begin{aligned} B - C &= 0, \\ B' - C' &= \frac{2imA'}{m^2 + \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}} \\ (m &= \text{electron mass}) \end{aligned} \quad (1.7)$$

which reduces the six independent functions of (1.3) to four. Note, however, that for a  $c$ -number factor (1.7) is automatically fulfilled ( $A' = B = B' = C = C' = 0$ ).

Equations (1.3) and (1.7) are therefore the required conditions for first order relativistic and gauge-invariance respectively. As was shown in I and II they are by no means sufficient, in general, to produce invariance in higher orders of perturbation. In the following sections, except where explicitly mentioned, we shall not assume that the form-factor satisfies either (1.3) or (1.7). On the one hand we shall at times allow it, for example, to be a much more complicated function of the  $\gamma$ 's than that given in (1.3) and on the other hand, we shall sometimes find it convenient to use the simplest of all form-factors, the special  $c$ -number cut-off, given in terms of  $\Gamma_{\mu}(p, q)$  by

$$\Gamma_{\mu}(p, q) = \gamma_{\mu} f(\vec{p}, \vec{q}, \lambda)$$

where  $\lambda$  is the cut-off parameter,  $\vec{p}$  and  $\vec{q}$  are three-vectors, and  $f$  (a  $c$ -number) is some monotonically decreasing function of  $\vec{p}$  and  $\vec{q}$  e.g.  $\lambda^4/\lambda^4 + \vec{p}^4 + \vec{q}^4$ .

## 2. Second-order gauge-invariance

It has been shown in I and II that in the HA theory, with interaction Hamiltonian as in (1.1) (we shall call this  $H_1$  since it is of first order in  $e$ ), neither the  $S$ -matrix  $S(H_1)$  nor the expectation value of the energy  $\langle t | P_4 | t \rangle$  is necessarily gauge-invariant in higher orders of perturbation theory – in particular in second order (order  $e^2$ ). The conditions for gauge-invariance have been given in I and II. It appears, however, that these



conditions are very difficult (perhaps impossible) to fulfill in a theory which is at the same time convergent. We shall assume therefore that the  $S$ -matrix,  $S(H_1)$ , of the ordinary HA theory is *not* gauge-invariant and we show now how this difficulty may be circumvented (at least in second order)\*).

There are two ways of circumventing the difficulty. The first way *e*, to add to the HA Hamiltonian  $H_1$  a Hamiltonian  $H_2$  of second order in  $i$  so that for the total  $S$ -matrix we have (in second order)

$$S_{e^2}(H_1 + H_2) = S_{e^2}(H_1) + S_{e^2}(H_2), \quad S_{e^2}(H_2) = i \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 H_2(x_0). \quad (2.1)$$

The problem then is to find  $H_2$  such that  $S_{e^2}(H_1 + H_2)$  is gauge-invariant and such that  $S_{e^2}(H_2) \rightarrow 0$ , in the local limit. The second way to circumvent the difficulty has already been suggested in II. There, it was suggested that since  $P_4$  of

$$\langle t | P_4 | t \rangle - \langle -\infty | H_0 | -\infty \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{i}{T} \langle -\infty | S(T) - 1 | -\infty \rangle \quad (2.2)$$

(cf. II(60)) is not gauge-invariant, a term  $P_4^0$  should be added to  $P_4$  so that  $P_4 + P_4^0$  would be gauge-invariant. This is what is done in the local theory but, unlike the local theory, in the HA theory  $\langle t | P_4^0 | t \rangle$  is not necessarily zero (it is zero when  $S(H_1)$  is gauge-invariant!). However, we could content ourselves in the non-local case with demanding that  $\langle t | P_4^0 | t \rangle$  be time independent, and zero in the local limit. The problem then is to find such a  $P_4^0$ , and from (2.2) it can be seen that this is exactly the same problem as that of finding  $H_2$  or  $S_{e^2}(H_2)$ , above. We now give the solution to this problem. It is

$$S_{e^2}(H_2) = - \int d^4(x \ x') \delta(x_0 - x'_0) [Q_\mu(x), Q_0(x')] \left\{ A_\mu(x) - \frac{1}{2} A(x)_{,\mu} \right\} A(x') \quad (2.3)$$

where

$$A(x) = \sum_{\mu=0}^{\mu=3} \alpha_\mu \partial_\mu^{-1} A_\mu(x),$$

where the  $\alpha_\mu$  are constants satisfying only  $\sum_{\mu=0}^{\mu=3} \alpha_\mu = 1$ . Thus  $A(x)$  is defined so that under the gauge-transformation  $[A_\mu(x) \rightarrow A_\mu(x) + \Lambda(x)_{,\mu}]$ ,  $A(x) \rightarrow A(x) + \Lambda(x)$ . We have now to show (1) that  $S_{e^2}(H_1 + H_2)$  is gauge-invariant and (2) that  $S_{e^2}(H_2) \rightarrow 0$  in the local limit.

\*) We assume that we already have gauge-invariance in first order i.e. that (1.6) is satisfied.



Let  $\Delta$  denote the change in any quantity on making a gauge-transformation. Then

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{e^2}(H_1 + H_2) &= \Delta S_{e^2}(H_1) + \Delta S_{e^2}(H_2), \\
 &= \Delta \int_{x_0 > x'_0} d^4(x \ x') Q_\mu(x) Q_\nu(x') A_\mu(x) A_\nu(x') - \\
 &\quad - \Delta \int_{x_0 = x'_0} d^4(x \ x') [Q_\mu(x), Q_0(x')] \left\{ A_\mu(x) - \frac{1}{2} A(x)_{,\mu} \right\} A(x') \\
 &= \int_{x_0 > x'_0} d^4(x \ x') Q_\mu(x) Q_\nu(x') A_\mu(x) A(x')_{,\nu} \\
 &\quad + \text{a similar term} \\
 &\quad - \int_{x_0 \ x'_0} d^4(x \ x') [Q_\mu(x), Q_0(x')] \left\{ \frac{1}{2} A(x)_{,\mu} A(x') + \left[ A_\mu(x) - \frac{1}{2} A(x)_{,\mu} \right] A(x') \right\} \\
 &= \int_{x_0 = x'_0} d^4(x \ x') Q_\mu(x) Q_0(x') A_\mu(x) A(x') \\
 &\quad + \text{a similar term} \\
 &\quad - \int_{x_0 = x'_0} d^4(x \ x') \left\{ [Q_0(x), Q_\mu(x')] \left\{ -\frac{1}{2} A(x) A(x')_{,\mu} \right\} \right. \\
 &\quad \left. + [Q_\mu(x), Q_0(x')] \left\{ A_\mu(x) - \frac{1}{2} A(x)_{,\mu} \right\} A(x') \right\}
 \end{aligned}$$

using repeatedly, partial integration, and the condition  $\partial_\mu Q_\mu(x) = 0$  for first order gauge-invariance [cf. (1.6)],

$$\begin{aligned}
 &= \int_{x_0 = x'_0} d^4(x \ x') [Q_\mu(x), Q_0(x')] A_\mu(x) A(x') - \\
 &\quad - \int_{x_0 = x'_0} d^4(x \ x') [Q_\mu(x) Q_0(x')] A_\mu(x) A(x') = 0, \tag{2.4}
 \end{aligned}$$

as required. It remains to show that  $S_{e^2}(H_2)$  vanishes in the local limit. It is tempting to assume this without any further ado, since in (2.3) a spacelike commutator appears and so, on putting  $\Gamma_\mu(x - x', x - x'')$  equal to  $\delta^4(x - x') \delta^4(x - x'')$  (in other words, letting the cut-off parameter  $\lambda$  tend to infinity),  $S_{e^2}(H_2)$  vanishes. This is not a correct criterion, however, because in (2.3) there is sometimes an integration over virtual momenta to be carried out, and it turns out that, for certain processes, a different result is obtained according to whether the local limit is taken before or after this integration. (The ambiguity is due, of course, to the fact that in the local theory the corresponding integrals are divergent, or,

at best, ambiguous. The only valid test of the behaviour of (2.3) therefore, is to take the local limit ( $\lambda \rightarrow \infty$ ) after all the integrations over virtual momenta have been carried out. Only then can we really examine whether the departure from the local theory result is of order  $1/\lambda$ , or not.

Since (2.3) is of second order in  $v$ , let us discuss first of all the effects in this order. The two unambiguous second order effects of the local theory are the Klein-Nishina formula and Moller scattering. Now it is easily seen that (2.3) does not contribute at all to Moller scattering, apart from a vacuum contribution which should be neglected (it does not contain enough Fermion operators). It does contribute to the Klein-Nishina formula, but because the contribution involves no integration over the momenta of virtual particles the space-like commutator in (2.3) does result in the contribution tending to zero with increasing cut-off parameter (the exact calculation is given in appendix A). The remaining second order effects are the self-energies of the electron and photon. It is to be noted that the local limit for these simply does not exist. What has to be checked therefore is that the contribution of  $S_{\mu}(H_2)$  to these does not conflict with direct experimental evidence. That this is so, is shown below. The contribution of  $S_{\mu}(H_2)$  for higher order effects (e.g. anomalous magnetic moment of the electron) will be discussed later and leads to no further difficulty.

We, therefore, conclude that at all events gauge-invariance can be obtained within the framework of the HA theory (in second order, but, therefore, probably in all orders). Before completing this section there are a number of remarks to be made concerning  $S_{\mu}(H_2)$ .

The first concerns the vacuum expectation values of  $S_{\mu}(H_2)$ . To obtain a zero vacuum expectation for it without interfering with its gauge-transformation properties, we must write it as a normal product (i.e. with destruction operators to the right) either with respect to the radiation field alone  $[S_{\mu}(H_2)]_r$  or with respect to both the radiation and electron fields  $[S_{\mu}(H_2)]_N$ .

The second remark concerns the constants  $\alpha_k$  and the photon self-energy. Gauge-invariance alone demanded only  $\sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k = 1$ . But if we calculate the contribution of  $S_{\mu}(H_2)_r$  or  $S_{\mu}(H_2)_N$  to the photon self-energy, the transverse character of the polarization of a free photon leads to an infinity unless  $\alpha_0 = 0$ ,  $\alpha_0 = 1$  (appendix A). Hence, we must choose these values for the  $\alpha_k$ . But once we have chosen these values we find that  $S_{\mu}(H_2)$  does not contribute at all to the photon self-energy. This result is of great importance and will be used later.

The last remark concerns the electron self-mass. As is known, this is generally velocity-dependant in the HA theory. The question is: does

the contribution of  $S_{e^2}(H_2)$  to the self-mass make the velocity-dependance worse (so as to conflict with experiment) or better (perhaps removing it altogether)? To investigate this question in the most simple manner possible we have carried out the calculations, with  $\alpha_i = 0$ ,  $\alpha_0 = 1$ , using a special cut-off form factor [which is, of course, too primitive to be taken seriously as the correct type of cut-off, but nevertheless should give some indication of the rôle played by  $S_{e^2}(H_2)$ ]. The results are (appendix A)

$$\delta m_{S_{e^2}(H_1)} = \delta m_0 \left[ 1 + \frac{1}{72} \frac{\vec{p}^2}{m^2} + \dots \right] * \quad (2.5)$$

where  $\delta m$  = self-mass,  $\delta m_0$  = self-mass for  $\vec{p} = 0$ ,  $m$  = mass,  $\vec{p}$  = momentum of the electron.  $\delta m_0$  is proportional to  $\log \lambda$  where  $\lambda$  is the cut-off parameter.

$$\delta m_{S_{e^2}(H_2)N} = \delta m_0 \left[ 0 - \frac{1}{36} \frac{\vec{p}^2}{m^2} + \dots \right], \quad (2.6)$$

$$\delta m_{S_{e^2}(H_2)n} \equiv 0.$$

Thus the contribution of  $S_{e^2}(H_2)$  to  $\delta m$  is not large enough to conflict with experimental evidence at present, but at the same time it certainly does not compensate the deviation from strict relativistic invariance of  $\delta m$ . This shows that although  $S_{e^2}(H_2)$  produces second order gauge-invariance in the HA theory it by no means produces second-order relativistic invariance.

### 3. Second-order relativistic invariance

In view of the fact that in § 2 a functional  $S_{e^2}(H_2)$  could be constructed so that  $S_{e^2}(H_1 - H_2)$  is gauge-invariant (though not relativistic invariant, as we have just seen) and such that  $S_{e^2}(H_2) \rightarrow 0$  in the local limit, the question naturally arises as to whether an  $S_{e^2}(H_2^L)$  could be found such that  $S_{e^2}(H_1 \pm H_2^L)$  is relativistically invariant and such that  $S_{e^2}(H_2^L) \rightarrow 0$  in the local limit (with or without  $S_{e^2}(H_1 - H_2^L)$  being also gauge-invariant). *We have not succeeded in finding such an  $S_{e^2}(H_2^L)$*  and it is extremely unlikely that such a functional exists, as we shall now attempt to show.

Writing  $S_{e^2}(H_1)$  again as in (2.4), it has been shown in I, that  $\delta_L S_{e^2}(H_1)$ , the change in  $S_{e^2}(H_1)$  on making a Lorentz transformation  $x_\mu \rightarrow x_\mu - \delta\omega_{\mu\nu} x_\nu$ , is

\*) A different result was obtained in another paper<sup>2)</sup> but in that case a different form-factor (not the simple spherical cut-off) was used.

$$\delta_L S_{e^2}(H_1) = \text{const.} \times \int_{-\infty}^{\infty} dz d^4(x x') [H_1(x), H_1(x')] \times \\ \times \delta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} + z) \delta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}' + z) (n_\mu x'_\nu - n_\nu x'_\mu) \delta\omega_{\mu\nu}. \quad (3.1)$$

Let us try to find  $S_{e^2}(H_2^L)$  such that  $\delta_L S_{e^2}(H_2^L) = -\delta_L S_{e^2}(H_1)$  and  $S_{e^2}(H_2^L) \rightarrow 0$  in the local limit. It is very difficult to see how one can avoid making  $S_{e^2}(H_2^L)$  a functional of  $[H_1(x), H_1(x')]$  since  $\delta_L S_{e^2}(H_2^L)$  must contain this expression and  $H(x)$  is a scalar under a Lorentz transformation. But then the most general Ansatz for  $S_{e^2}(H_2^L)$  would be

$$S_{e^2}(H_2^L) = \int d^4(x x') dz [H_1(x), H_1(x')] f(n, x, x', z) \quad (3.2)$$

where  $f$  is, as yet, a completely undetermined functional of  $n, x, x'$  and  $z$ . Since, again, the form of (3.1) is relativistically invariant, it is difficult to see how  $\delta_L S_{e^2}(H_2^L)$  can compensate (3.1) unless

$$f(n, x, x', z) = f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}, \mathbf{n} \cdot \mathbf{x}', z). \quad (3.3)$$

Assuming (3.2) and (3.3), however, we can show that  $S_{e^2}(H_2^L)$  must be equal to  $-S_{e^2}(H_1)$  if  $\delta_L S_{e^2}(H_2^L)$  is equal to  $-\delta_L S_{e^2}(H_1)$ , and thus that  $S_{e^2}(H_2^L)$  cannot vanish in the local limit. We have

$$\delta_L S_{e^2}(H_2^L) = \int d^4(x x') dz [H_1(x), H_1(x')] \left\{ - \left( \frac{\partial f}{\partial(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x})} \right)_{x \leftrightarrow x'} + \right. \\ \left. + \frac{\partial f}{\partial(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}')} \right\} (n_\mu x'_\nu - n_\nu x'_\mu) \delta\omega_{\mu\nu}. \quad (3.4)$$

For this to compensate (3.1) for arbitrary states the only possibility would seem to be

$$- \left( \frac{\partial f}{\partial(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x})} \right)_{x \leftrightarrow x'} + \frac{\partial f}{\partial(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}')} = -\delta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} + z) \delta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}' + z). \quad (3.5)$$

With some manipulation the solution of this equation is seen to be

$$f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}, \mathbf{n} \cdot \mathbf{x}', z) = -\frac{1}{4} \delta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} + z) \varepsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}' + z) + h(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}, \mathbf{n} \cdot \mathbf{x}', z) \quad (3.6)$$

where  $\varepsilon = \pm 1$  according as its argument is  $\geq 0$  and  $h$  is an arbitrary symmetric function of  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}$  and  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}'$ . Inserting (3.6) in (3.2), however, one finds that  $h$  drops out, and the first part of (3.6) is just such that

$$S_{e^2}(H_2^L) = -S_{e^2}(H_1) \quad (3.7)$$

as mentioned.

It is, therefore, plausible that  $S_{e^2}(H_2^L)$  satisfying both  $\delta_L S_{e^2}(H_1 + H_2^L) = 0$  and  $S_{e^2}(H_2^L) \rightarrow 0$  in the local limit, does not exist. But, of course, the above demonstration is no more than plausible and a more rigorous proof, or counter-proof, would be welcome.

It might be enquired if one can see at a glance why  $S_{e^2}(H_2^L)$  does not exist while the corresponding  $S_{e^2}(H_2)$  of the gauge-invariant case does. It seems to us that the reason for this state of affairs lies in the remark made above that under a Lorentz-transformation  $H(x)$  is a *scalar*. This fact gives us very little scope in trying to construct  $S_{e^2}(H_2^L)$  — as we saw above, only the functional form of  $f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}, \mathbf{n} \cdot \mathbf{x}', z)$  was at our disposal. In the gauge-invariance case, on the contrary, not only is  $f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}, \mathbf{n} \cdot \mathbf{x}', z)$  at our disposal, but also, since under a gauge transformation  $H(x) = Q_\mu(x) A_\mu(x) \rightarrow Q_\mu(x) A_\mu(x) + Q_\mu(x) A(x)_{,\mu}$  we have the variation of  $A_\mu(x)$  to play around with. That this variation of  $A_\mu(x)$  is, in fact, used in constructing  $S_{e^2}(H_2)$  in § 2 can be seen from the fact that in  $S_{e^2}(H_2)$  the rather peculiar function  $A(x)$  [such that  $A(x) \rightarrow A(x) + A(x)$ ] appears.

## PART II

### 4. Comparison of HA theory with experiment in low order

We now go over to the general HA theory and we do not use in the following any of the results of Part I except where explicitly mentioned. In this section we wish to investigate how the HA theory compares with experiment for first and second orders of the perturbation expansion.

In first order (which includes effects such as the Dirac magnetic moment of the electron, Coulomb scattering without radiative corrections etc.) there is no difficulty in seeing that for energies less than the cut-off energy ( $\approx$  mass of the nucleon), which are the only energies for which we have experimental evidence at present, the discrepancy between experiment and theory cannot be observed. Experiments using energies of the order 1 Bev, or higher (which may soon be possible, perhaps), should be capable of detecting the departure from the local theory cross-sections predicted by the HA theory. (The HA theory predicts a falling off of the cross-section for energies greater than 1 Bev. in the centre of mass system.) But to date there is no discrepancy in first order.

In second order of perturbation there are four possible processes — Møller scattering, Compton scattering, self-energy of the electron, self-energy of the photon. In the case of Møller and Compton scattering there is again no disagreement between the HA theory and experiment for energies less than 1 Bev in the centre of mass system. (For future experiments with energies greater than 1 Bev a difference between the HA



and local theory should be observable, just as in first order effects, with the one difference that the falling off of the cross-section predicted by the HA theory would probably be *non-relativistic* in second order). The reason that for low energies there is no difference between the HA and local theories is that the theoretical calculation of the Møller and Compton scattering involves no integration over virtual momenta. A rigorous proof that no discrepancy can exist for low energies is easily constructed, and is analogous to that given by CHRISTENSEN and MØLLER<sup>8)</sup> in discussing the same problem in their theory. In the case of the self-energy of the electron, it has been shown in a previous paper<sup>3)</sup> that there is an appreciable dependence of the self-mass on velocity (which does *not* vanish as the cut-off tends to infinity), but that nevertheless the resultant deviation from relativistic invariance of the total mass is not big enough to be noticed in the direct experiments so far existing. Better experiments, especially at higher energies are most desirable. The last second order effect is the photon self-energy and here the HA theory meets with its first and most serious set-back, because it turns out that the photon self-energy, far from being zero, as required by experiment, is negative definite and does not tend to zero as the cut-off tends to infinity. Let us now discuss this question in more detail.

As is well-known, the photon self-energy is given essentially by the *ii*-component of the induction tensor  $I_{\mu\nu}(k)$  with  $k_0 = |\vec{k}|$ ,  $k_i = 0$ , where  $\vec{k}$  is the momentum, and *i* is the direction of polarization, of the free photon (*i* = 1, 2, 3). What we find on calculation is that

$$I_{ii}(k)_{\substack{k_0 = |\vec{k}| \\ k_i = 0}} \neq 0 \quad *) . \quad (4.1)$$

Furthermore,

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow 0} I_{ii}(k)_{\substack{k_0 = |\vec{k}| \\ k_i = 0}} \neq 0, \quad \text{although} \quad \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} I_{\mu\nu}(k)_{\substack{k_0 = |\vec{k}| \\ k_i = 0}} = 0 \quad (4.2)$$

for the other components of  $I_{\mu\nu}$ .

Equation (4.2) shows clearly the lack of relativistic invariance of the theory. Note that the first equation of (4.2) already implies that a form factor involving the momenta  $\vec{p}$ ,  $\vec{q}$  and  $\vec{k}$  at the vertex shown in Fig. 1, has no advantage over a form-factor involving only  $\vec{p}$  and  $\vec{q}$ , since in (4.2)  $k = 0$ . The important question now is: under what conditions (or for what form-factors) are (4.1) and (4.2) true? The answer is that (4.2) and (4.1) are true for *all* form-factors, even those which are *q*-numbers

\*) It follows from the invariance of the HA theory under purely *spatial* rotations that (4.1) is a function of  $\vec{k}^2$  only. This is most easily seen by expanding  $I_{ij}(k)$  in powers of  $\vec{k}$  and  $k_0$ .



in spinor space! The only assumptions that we need make to arrive at (4.2) and (4.1) are:

- 1) that the interaction Hamiltonian  $H$ , in the interaction picture, is linear in the radiation field,
- 2) that it is hermitian,
- 3) that it is translational invariant,
- 4) that the metric in Hilbert space is positive definite,
- 5) the usual assumptions for the free-fields, e.g. that the energy of a free-field is positive definite.

To see this, we need only recall that according to an elementary perturbation theory calculations (which we may well use since in a convergent theory all methods of calculation must yield the same result) the photon self-energy is given by

$$\sum_{i \neq 0} \frac{H_{0i} H_{i0}}{E_0 - E_i} \quad (4.3)$$

where 0 denotes the free photon state,  $i$  all possible intermediate states, and  $E_0$  and  $E_i$  the respective energies. Note that since  $H$  is already assumed to be a normal product (destruction operators to the right) and since the photon is a Boson, (4.3) has not got to be modified by subtracting out vacuum expectation values. First of all, we can easily see that  $E_i > E_0$ . This is because, since the form factor involves no creation or destruction operators, the state  $i$  can only be a state with a positron and an electron just as in the local case. On the other hand the translational invariance of  $H$  guarantees the conservation of 3-momentum in the transition  $0 \rightarrow i$ . Hence

$$E_i - E_0 = \sqrt{\vec{p}^2 + m^2} + \sqrt{(\vec{p} - \vec{k})^2 + m^2} - |\vec{k}| > 0 \quad (4.4)$$

for all  $\vec{p}$ , where  $\vec{p}$  is the 3-momentum of one of the particles in the state  $i$ .

If we now use the fact that  $H$  is Hermitian it becomes clear that *every term* in the sum of (4.3) is either negative or zero. Hence if (4.3) is to be zero, every term in the sum must be zero and so, for all  $i \neq 0$ ,

$$H_{i0} = 0. \quad (4.5)$$

But this is obviously not possible since it would imply the impossibility of pair creation, which is observed directly in experiment. (Similarly if (4.3) were of the order  $1/\lambda$  where  $\lambda$  is the cut-off parameter, the probability for pair creation would be much too small). Thus under the assumptions (1-5) listed the HA theory predicts a negative definite photon self-energy. The most restrictive assumption is, of course, (1).

An important consequence of the above discussion is that the local theory should also predict a negative definite photon self-energy, since

that theory, also, satisfies assumptions (1-5). And so it does. But because (4.3) is *infinite* as well as negative definite in that case it is possible to make (4.3) zero by means of certain tricks<sup>9</sup>). It is interesting, perhaps, to describe one such trick in detail. In calculating  $I_{\mu\nu}(k)$  in the local case, one arrives at an expression

$$I_{\mu\nu}(k) = \text{const.} \times \text{Tr} \int \gamma_\mu \frac{\gamma \cdot \mathbf{p} - \gamma \cdot \mathbf{k} + i m}{(\mathbf{p} - \mathbf{k})^2 + m^2} \gamma_\nu \frac{\gamma \cdot \mathbf{p} + i m}{\mathbf{p}^2 + m^2} d^4 p \quad (4.6)$$

(cf. JAUCH and RÖHRLICH (1955), p. 189). On taking the trace, integrating over  $\mathbf{p}_0$  and choosing the  $z$ -direction as that of  $\vec{k}$ , one finds that (4.6) leads to

$$I_{ii}(k)_{k_0=0} = \text{const.} \times \int \frac{d^3 p}{|\vec{k}|} \left[ \frac{p_z}{\mathbf{p}^2 + m^2} - \frac{p_z + |\vec{k}|}{(\vec{p} + \vec{k})^2 + m^2} \right] *, \quad (4.7)$$

$$k_z = |\vec{k}|.$$

One can then calculate (4.7) in two ways. The first is to assume  $|\vec{k}| \ll m$  and to expand the integrand in powers of  $|\vec{k}|$ . In this case one sees immediately that the lowest term in the expansion – (the contribution for  $\vec{k} = 0$ ) – is positive definite (and infinite, of course)! The other way is to make use of the fact that the limits of integration are infinite (ignoring the fact that the *integral* is then infinite) and simply making a change of variable  $p_z + |\vec{k}| \rightarrow p'_z \rightarrow p_z$  in the second term of (4.7) so that it exactly cancels the first term and  $I_{ii}(k)_{k_0=0}$  is zero for all values of  $\vec{k}$ , including  $\vec{k} = 0$ ! The success of such tricks for removing unwanted terms depends, of course, on the very divergence of the theory.

Summing up the present section we may, therefore, say: In just one of the four possible second order processes the HA theory is, for the present at any rate, in disagreement with experiment. The same is true of the local theory. We next consider some higher order processes.

## 5. Comparison of HA theory with experiment in higher orders

We investigate in this section how the HA theory compares with experiment in the three higher order effects which are important experimentally – the anomalous magnetic moment of the electron, radiative corrections to scattering, and the Lamb shift.

\*) It is true that (4.7) is not exactly the photon self-energy since the latter is given by  $I_{ii}(k)_{k_0=0, |\vec{k}|}$  and not  $I_{ii}(k)_{k_0=0}$ , but (4.7) is at any rate the contribution of the induction tensor to the magnetic moment of the electron, and as this should also be zero (and is not), it will suffice for our purpose of illustration.

Anomalous magnetic moment of the electron: In calculating this effect theoretically, some care must be taken. One cannot assume from the start that the magnetic moment is given by a higher order matrix element of the  $S$ -matrix which is proportional to a first order element that is known to correspond to the Dirac magnetic moment, because the  $S$ -matrix is primarily a scattering matrix, whereas the effect in question is an energy-shift. *However*, the energy shift will be given in the usual way by  $\langle t | P_4 | t \rangle - \langle -\infty | H_0 | -\infty \rangle$  where  $P_4 = H_0 + H$  and  $|t\rangle$  is a state with the external magnetic field fully switched on, and one can then prove (by a method analogous to that of UMEZAWA (1956) *pp.* 220–222) that this expression is, in fact, equal to the higher order matrix elements of  $S$  just mentioned, in the limit of  $k$ , the momentum of the external magnetic field, going to zero. These matrix elements (for second order radiative corrections) come from the following Feynmann graphs

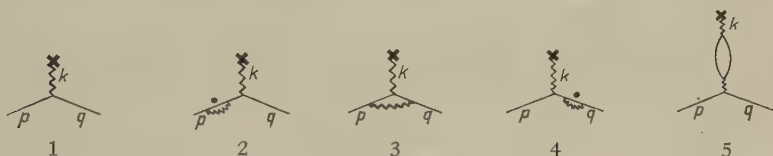


Fig. 1

On calculating the matrix elements corresponding to these graphs (for one very simple form-factor at any rate) one finds in the local theory

$$1 + \frac{1}{2\pi} \left( \frac{e^2}{4\pi} \right) + 0. \quad (5.1)$$

In the non-local theory

$$1 + \frac{4}{3} \frac{1}{2\pi} \left( \frac{e^2}{4\pi} \right) + \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \left( \frac{I_{ii}(\vec{k})}{\vec{k}^2} \right)_{k_0 = k_i = 0} \quad (5.2)$$

where  $i$  is the direction of  $A$ , the potential vector of the external magnetic field. The Dirac magnetic moment has been normalized to unity, and  $I_{\mu\nu}(k)$  is the induction tensor. The last term in (5.2) is deduced most easily by expanding  $I_{ij}(k)$  in powers of  $k$  and using the invariance of the HA theory under *spacelike* rotations (so that  $I_{ij}(k) = I^{(1)}(\vec{k}^2) g_{ij} + I^{(2)}(k^2, \vec{k}_0^2) k_i k_j$ ) as well as the Lorentz condition  $\vec{k} \cdot \vec{A} = \vec{k} \cdot \vec{\dot{A}} = 0$  on the external field. It can also be seen in this way that this term is a function of  $\vec{k}^2$  only. Obviously (5.2) is in disagreement with experiment. The disagreement comes under two headings.

(1) In § 4 it was shown that  $I_{ii}(k)_{k_0 = |\vec{k}|} \neq 0$  even for  $\vec{k} = 0$ . The same obviously applies to  $I_{ii}(k)_{k_0 = k_i = 0}$ . But the magnetic moment is an effect

with  $k_0 = 0$ ,  $k > 0$ . Hence the last term of (5.2) will give an *indefinitely large* contribution to the magnetic moment. Further, although (5.2) has been calculated for only one particular form-factor, it was shown in § 4 that the result  $I_{ii}(k) \neq 0$ ,  $k > 0$  is true for *any* form-factor and so we see that the difficulty cannot be avoided simply by making a suitable choice of the form-factor.

(2) The second difficulty is that even if one manages to remove the  $I_{ii}(k)_{k \rightarrow 0}$  difficulty just mentioned there still remain two *finite* discrepancies between the HA theory and experiment, namely the  $4/3$  term, and the remainder of the  $I_{ii}(k)_{k_0 = k_f \rightarrow 0}$  term, in (5.2). Now it *may* be possible that with a suitable form-factor these two discrepancies just cancel *but it is most unlikely* because with the form-factor chosen in (5.2) it turned out that the  $4/3$  term is (obviously) cut-off independent, whereas the remainder of the  $I_{ii}(k)_{k_0 = k_f \rightarrow 0}$  term is proportional to  $\text{Log } \lambda$  where  $\lambda$  is the cut-off parameter.

In sum, for the magnetic moment the HA theory encounters two difficulties, the most serious being (as in the case of the photon self-energy) that  $I_{ii}(k) \neq 0$ ,  $k > 0$ . The fourth order radiative corrections to the magnetic moment will be discussed later and lead to no new difficulty.

Radiative corrections to scattering: In practice scattering is observed so inaccurately that radiative corrections have not been observable so far, and so, normally we could neglect them if we could be quite certain that they are really of order  $e^2/4\pi$  compared with the uncorrected scattering and this will be true as long as the corrections do not become singular and so compensate the smallness of  $e^2/4\pi$ . In general, there is no reason why they should become singular but the result just found for the magnetic moment ( $I_{ii}(k)/k^2 \rightarrow \infty$  for  $k > 0$ ) shows that we must investigate whether this singularity occurs also in scattering. Since we cannot consider every possible scattering process, we consider as examples the rôle played by the induction tensor in the 2nd order radiativ corrections to Moller scattering and to Coulomb scattering (Fig. 2).



Fig. 2

We find (cf. appendix B):

(1) Coulomb scattering: since for the external field  $\hat{A} = 0$ ,  $A_0 \neq 0$  only  $I_{0\mu}(k)$  plays a rôle and (mainly since  $I_{0\mu}(k) > 0$ ,  $k > 0$  [cf. (4.2)]) there is no difficulty.

(2) Møller scattering:  $I_{ii}(k)$  plays a rôle and there is a difficulty unless  $I_{ii}(0) = 0$ .

Thus with respect to scattering the HA theory runs into difficulties if  $I_{ii}(0) \neq 0$  but is otherwise in agreement with experiment.

Lamb shift: This is again an energy shift, but like the magnetic moment, the calculation can be reduced to a calculation of the S-matrix. The calculation breaks up into two parts, a one-potential part and a many-potential part. The many-potential part (being convergent in the local case without renormalization etc.) is the same locally and non-locally within experimental error. The one-potential part must be treated more carefully. However, in the *observers* rest-system the relevant e.m. field is (as for the Coulomb effect)  $\vec{A} = 0$ ,  $A_0 \neq 0$ , so that only  $I_{0\mu}$  of the induction tensor plays a rôle. Consequently (just as for the radiative corrections to Coulomb scattering which is, in fact, essentially the same calculation) the singularity  $I_{ii}(k)/k^2$  for  $k \rightarrow 0$  does not occur here. At most, therefore, there will be a *finite* discrepancy between the HA theory and experiment for the Lamb shift. The removal of this finite discrepancy, in the event of its not being zero, will be discussed below.

## 6. Attempts to circumvent the difficulties of the HA theory

It has been seen in the previous two sections that the HA theory is in disagreement with experiment in the following way. In the case of the photon self-energy, the magnetic moment of the electron and the radiative corrections to Møller scattering the most serious disagreement occurs and in each case it is due to the fact that  $I_{ii}(0) \neq 0$ . Apart from this difficulty there are also (finite) discrepancies between the theory and experiment in the case of the photon self-energy and the magnetic moment, and possibly in the case of the Lamb shift. But the main difficulty is presented by  $I_{ii}(0) \neq 0$ . And this difficulty follows directly from the very simple assumptions of the theory listed in § 4.

At first sight, however, there would appear to be a number of ways of circumventing this difficulty (e.g. by renormalization). We wish now to examine this question in more detail. It turns out, in fact, that it is by no means easy to circumvent this difficulty. As an illustration of this we shall list in this section five fairly promising suggestions for removing it, all of which fail. In the following section we shall discuss a suggestion which *does* remove the difficulty and which removes all the other difficulties of the HA theory too, but which, on the other hand, is exceedingly ad hoc. Naturally the six suggestions just mentioned do not necessarily exhaust *all* the possibilities of removing the difficulty  $I_{ii}(0) \neq 0$  and any further suggestion would be welcome. We list now the five suggestions which do *not* succeed.



(1) The first suggestion for removing the  $I_{ii}(0) \neq 0$  difficulty is to introduce the operator  $S_{e^2}(H_2)$  of § 2 which makes the  $S$ -matrix (and the energy-momentum vector) gauge-invariant in second order. This suggestion fails, because, as already remarked in § 2,  $S_{e^2}(H_2)$  gives no contribution *at all* to the photon self-energy and therefore does not compensate the effect arising from  $H_1$ . Further,  $S_{e^2}(H_2)$  cannot compensate the 4/3 etc. difficulties of the magnetic moment either (appendix E).

(2) The second suggestion is that the  $I_{ii}(0)$  difficulty might be removed by a charge renormalization [similar to the charge renormalization of the local theory which removes the term proportional to  $\mathbf{k}^2$  in  $I_{\mu\nu}(k)$ ]. But it is easy to see that this is not possible, because for the magnetic moment an infinite renormalization factor  $(1 + I_{ii}(k)/\mathbf{k}^2)_{\mathbf{k} \rightarrow 0}$  would be required and for Coulomb scattering or for the radiative corrections to the Millikan experiment, both of which effects involve only  $I_{0\mu}(k)$  and not  $I_{ii}(k)$ , a factor of approximately unity would be necessary! The difference of the two factors needed, is, of course, a consequence of the non-relativistic nature of the theory.

(3) The third suggestion is to subtract out the induction tensor en bloc, by introducing the second order term in the Hamiltonian

$$- \int d^3(x, x') \frac{dx'_0}{x_0 > x'_0} \langle 0 | Q_\mu(x) Q_\nu(x') | 0 \rangle A_\mu(x) A_\nu(x'). \quad (6.1)$$

This would not only make  $I_{ii}(0) = 0$  but also  $I_{ii}(k)_{k_0 = |\vec{k}| \neq 0} = 0$  which, for the photon self-energy at any rate, would be most satisfactory. But such a term leads almost certainly to the wrong Lamb shift since in the local theory calculation of the latter the induction tensor (finite part) plays an important rôle. Furthermore it is easy to see from the form of (6.1) that it contributes to the magnetic moment *only* via the induction tensor. Thus it is incapable of removing the 4/3 difficulty from the theory.

(4) A fourth suggestion is to add to the first order Hamiltonian a second order term of the kind

$$- \frac{1}{2} \int d^3(x, x') \frac{dx'_0}{x_0 > x'_0} [Q_\mu(x), Q_\nu(x')] A_\mu(x) A_\nu(x'). \quad (6.2)$$

Note that not  $A_\nu(x')$  but  $A_\nu(x)$  occurs in (6.2), a term which we can regard as being the first in an expansion

$$A_\nu(x') = A_\nu(x) + (x - x') \left[ \frac{\partial}{\partial x'} A_\nu(x') \right]_{x'=x} + \dots$$

This would correspond roughly to a vertex renormalization. This suggestion fails because on calculating the contribution of (6.2) to the Klein-



Nishina formula it is found that for some choices of the gauge an *infinite* contribution is obtained (note that since  $Q_\mu(x)$  is non-local, (6.2) is not gauge-invariant). The singularity is due to  $A_\nu$  being a function of  $x$ , rather than  $x'$ , since this leads to a term  $\delta^3(\vec{p} - \vec{q})/p_0 - q_0$  after space-time integration, instead of the usual  $\delta^3(\vec{p} - \vec{q} - \vec{k})/p_0 - q_0 - k_0$ , and  $\delta^3(\vec{p} - \vec{q})/p_0 - q_0$  is obviously singular. (The exact calculation is carried out in appendix D).

(5) The next suggestion is to modify (6.2) by taking the vacuum expectation value of it with respect to the electron field. Then (6.2) no longer contributes to the Klein-Nishina formula, or indeed to any other process except the induction tensor. It does just cancel  $I_{ii}(0)$ . Its disadvantage, however, is that it cancels *only*  $I_{ii}(0)$  and no other part of  $I_{ii}(k)$  since

$$\langle 1 \text{ photon, } \mathbf{k}, \mathbf{e} | A_\mu(x) A_\nu(x) | 1 \text{ photon, } \mathbf{k}, \mathbf{e} \rangle$$

is independent of  $\mathbf{k}$  (apart from a normalizing factor  $1/2 \omega_k$ ). Similarly this term is incapable of removing the 4/3 difficulty of the magnetic moment.

Thus, five likely suggestions for improving the HA theory fail, which illustrates, as we have said, the non-trivial nature of the difficulties. Even a combination of some two or more of these suggestions would not improve matters very much. We now proceed to discuss a sixth suggestion which is more successful than the five suggestions of this section.

## 7. Modification of the HA theory

In this section we wish to propose a modification of the HA theory which will remove the  $I_{ii}(0)$  difficulty from that theory and in addition will bring the theory into complete agreement with experiment. The suggestion consists of adding to the first order Hamiltonian a second order term of the form

$$H_{e^2}(x_0) = -e^2 \int_{-\infty}^{\infty} d^3(x x') dx'_0 f_{\mu\nu}(x - x') A_\mu(x) A_\nu(x') \quad (7.1)$$

where the sixteen  $f_{\mu\nu}(x - x')$  are just  $c$ -numbers, and do not necessarily form a tensor (so that the integrand of (7.1) is not necessarily a scalar). However, we restrict  $f_{\mu\nu}(x - x')$  somewhat by stipulating that  $f_{ij}(x - x')$  be a tensor in three-space, since we know already from § 5 that this is true of  $I_{ij}(x - x')$ . Let  $f_{\mu\nu}(k)$  be the Fourier transform of  $f_{\mu\nu}(x - x')$ . We wish now to show that the functions  $f_{\mu\nu}(k)$  can be so chosen (a posteriori) that the HA theory comes into complete agreement with experiment.

Let us consider first the photon self-energy. The contribution of the first order part of the Hamiltonian to this is, as was seen in § 4

$$I_{ii}(\vec{k})_{\vec{k}_0 = |\vec{k}|, \vec{k}_i = 0} \quad (7.2)$$

and is not zero. It is easily seen that the corresponding contribution from (7.1) is

$$-f_{ii}(\vec{k})_{\vec{k}_0 = |\vec{k}|, \vec{k}_i = 0} \quad (7.3)$$

Hence to obtain a zero mass for the photon it is necessary and sufficient that  $f_{\mu\nu}(\vec{k})$  be so chosen that

$$f_{ii}(\vec{k})_{\vec{k}_0 = |\vec{k}|, \vec{k}_i = 0} = I_{ii}(\vec{k})_{\vec{k}_0 = |\vec{k}|, \vec{k}_i = 0} \quad (7.4)$$

Let us next consider the radiative corrections to scattering. We saw in § 5 that these would be in order if only

$$I_{ii}(0) \neq 0 \quad (7.5)$$

were compensated in some way. But with the addition of (7.1) to the theory (7.5) is obviously compensated (as a special case of (7.4) with  $\vec{k} = 0$ ). Thus with (7.4) the radiative corrections to scattering are automatically in order.

Next on the list comes the magnetic moment of the electron. The major difficulty in that case was again (7.5) and just as for the radiative corrections for scattering this difficulty is removed as a special case of (7.4) with  $\vec{k} = 0$ . That leaves the contributions from  $(4/3) (1/2 \pi) (e^2/4 \pi)$  and the remainder of the induction tensor still to be dealt with in calculating the magnetic moment. But clearly if we can choose  $f_{\mu\nu}(\vec{k})$  further such that

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \frac{I_{ii}(\vec{k})_{\vec{k}_0 = \vec{k}_i = 0} - f_{ii}(\vec{k})_{\vec{k}_0 = \vec{k}_i = 0}}{\vec{k}^2} + \frac{4}{3} \frac{1}{2\pi} \left( \frac{e^2}{4\pi} \right) = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{e^2}{4\pi} \right), \quad (7.6)$$

where  $i$  is the direction of  $\vec{A}$ , the potential vector of the external field then this discrepancy vanishes also. That the first term of (7.6) represents the contribution of (7.1) to the magnetic moment of the electron, follows from the considerations given in § 5. It also follows from these considerations that  $(I_{ii} - f_{ii})_{\vec{k}_i = \vec{k}_0 = 0}$  is a function of  $\vec{k}^2$  only. The question is: are (7.4) and (7.6) compatible? And the answer is *yes*, because (7.4) is taken at the point  $\vec{k}_0 = |\vec{k}|$  (all  $\vec{k}$ ) and (7.6) at  $\vec{k}_0 = 0$  (all  $\vec{k}$ ). This can best be seen by expanding  $I_{ii} - f_{ii}$  in a power

series according to  $\vec{k}$  and  $k_0$  separately\*). In this way the magnetic moment (in order  $e^2$ ) can be made to agree with experiment.

The last case which we must consider is the Lamb shift, and it might be thought that this case would provide a severe test of the validity of  $f_{\mu\nu}(k)$  since this has been already determined to a very large extent by (7.4) and (7.6). This is not so. The reason is that (7.4) and (7.6) determine only  $f_{ii}(k)$  whereas, as we shall see, the Lamb shift involves essentially only  $f_{0\mu}(k)$ . The Lamb shift consists of two calculations, a many-potential part which, because it is convergent in the local case, even without renormalization (and the main contribution is non-relativistic) yields practically the same contribution locally and non-locally, and a one-potential part, which must be handled much more carefully. The one-potential part consists essentially of taking the Coulomb scattering operator between two equal bound states. The point now is that in the rest-system of the observer (and in a non-relativistic theory this is the only system we are allowed to use!) the field of the nucleus is a pure Coulomb field  $\vec{A} = 0$ ,  $A_0 \neq 0$ , so that whenever the induction tensor, and therefore  $f_{\mu\nu}(k)$  occurs in the calculation, only  $I_{0\mu}(k)$  and therefore  $f_{0\mu}(k)$  will play a rôle. And  $f_{0\mu}(k)$  is still left completely undetermined, by (7.4) and (7.6). The only question, therefore, is whether  $f_{0\mu}(k)$  can now be determined so as to yield the correct Lamb shift for the HA theory? It might still be doubted whether this is possible because, in fact,  $f_{0\mu}(k)$  depends only on  $\vec{k}$ , the momentum of the Coulomb field, and not on  $\vec{p}$  the electron momentum (which has a certain given distribution in the bound state). However, it must be remembered that in the final analyses the Lamb shift is not a function of  $\vec{k}$  and  $\vec{p}$  but a number obtained after integrating (with given distribution functions) over  $\vec{k}$  and  $\vec{p}$ . Hence, the non-dependence of  $f_{0\mu}(k)$  on  $\vec{p}$  is no handicap and there appears to be no reason, in principal, why one cannot choose the functions  $f_{0\mu}(k)$  so as to obtain the correct Lamb shift. (Clearly if the HA theory without the term (7.1) already gives the correct Lamb shift, then we need only choose  $f_{0\mu}(k) = 0$ .)

We have, therefore, succeeded in showing that the term  $H_{e^2}$  of (7.1) is capable of removing all the difficulties encountered by the HA theory in comparing it with experiment (cf. § 4 and § 5). One serious objection can be levelled against the  $H_{e^2}$  term, of course, namely that it is *ad hoc* in the extreme. In the next section we shall discuss in more detail this and other matters connected with  $H_{e^2}(\chi_0)$ .

\* Note that if it were not for the terms  $(4/3) (1/2 \pi) (e^2/4 \pi)$ ,  $(1/2 \pi) (e^2/4 \pi)$  in (7.6),  $f_{ii}(k)$  would do nothing other than bridge the gap between the induction tensor obtained from the HA theory and the "required" induction tensor i.e. the finite induction tensor of the local theory obtained *after* the photon-mass and charge renormalization.

## 8. Discussion of second and higher order terms in the Hamiltonian

We have seen in the last section that a set of functions  $f_{\mu\nu}(k)$  can be introduced in a second order part of the Hamiltonian so as to bring the HA theory into full agreement with experiment so far. As remarked in the introduction,  $f_{\mu\nu}(k)$  is the non-local analogue of the photon mass 'renormalization' constant. In this section we wish to make a number of remarks in connection with  $f_{\mu\nu}(k)$ .

First it is clear from § 7 that  $f_{\mu\nu}(k)$  is not entirely determined by the considerations of that section. But this obviously cannot be regarded as an objection to  $f_{\mu\nu}(k)$ . The same applies to the fact that even the parts of  $f_{\mu\nu}(k)$  which *are* determined by § 7 are determined only up to the order  $m/\lambda$  ( $\lambda$  = cut-off,  $m$  = electron mass) or to within the experimental error.

Secondly it should be emphasized that the addition of the term  $H_{e^2}$  does not disturb the convergence of the HA theory in any way.

An interesting point is that  $H_{e^2}$  commutes with the first order part of the Hamiltonian if  $f_{\mu\nu}(k)$  are *even* functions of  $k_0$ , a condition which is easily fulfilled without disturbing any of the results of § 7.

A question that might well be asked is whether the addition of terms to the Hamiltonian will stop at  $e^2$ , or whether there will be terms of order  $e^4$ ,  $e^6$  etc. We first discuss the  $e^4$  terms. It turns out that terms of this order will in fact have to be added to the Hamiltonian. This is because in fourth order the contributions to any effect of the graphs of Fig. 3 play a rôle



Fig. 3

analogous to that of the induction tensor in second order. The only way to compensate certain unwanted parts of these contributions is by the addition of fourth order terms to the Hamiltonian. This can hardly be regarded as a handicap, however. On the contrary, it is probably an advantage, because the second graph of Fig. 3 contributes to fourth order radiative corrections to the magnetic moment of the electron and so the fourth order term can almost certainly be chosen, so that these radiative corrections too, can be brought into agreement with experiment (in a way completely analogous to that described in § 7 for the second order).

We next discuss the orders  $e^6$ ,  $e^8$ , etc. At present, because of the lack of accurate enough experimental data, little can be said of these terms. But it seems probable that such additions to the Hamiltonian would be necessary if the experiments were fine enough. This, too, can hardly be considered as a valid objection to the HA theory, particularly in view

of the fact that such fine experiments would very probably demand some such modification of the renormalized local theory also.

The one valid objection to these higher order terms in the Hamiltonian (and it is a serious objection) is their completely ad hoc nature. In fact, one introduces by means of these terms almost as many undetermined functions as there are experiments which involve radiative corrections! But at any rate the results of § 7 settle the question as to whether *in principle* the HA theory can be brought into agreement with experiments, in the affirmative, and we must not forget that this includes at least a qualitative account of the mass differences. We may, perhaps, interpret the higher order terms in the Hamiltonian as being an indication that the interaction picture, though an excellent starting point for obtaining convergence, is not the most natural starting point for the future correct theory. It could well be that with a different starting point, the higher order terms in the Hamiltonian would emerge as simple consequences of the correct theory. But, of course, this is only speculation.

In conclusion, it should perhaps be remarked that, to date, only attempts to build a new field theory *within* the normal framework of quantum field theory have been made. There still remains the possibility that by dropping one of the more fundamental postulates of field theory (e.g. hermiticity of the interaction Hamiltonian, or definiteness of the metric) more progress might be made. But these are questions which we cannot answer at present.

### Acknowledgements

We should like to express here our very sincere thanks to Professor W. HEITLER and Dr. E. ARNOUS for their encouragement and direction during the course of this work.

We are also very much indebted to the Swiss National Fonds for financial aid, which for one of us (O'R) was extended over the whole course of the work and for one of us (T) over a temporary visit to Zurich.

### References

- 1) E. ARNOUS, W. HEITLER, and Y. TAKAHASHI, *Il Nuovo Cimento* X 16, 671 (1960).
- 2) E. ARNOUS, W. HEITLER, and L. O'RAIFEARTAIGH, *Il Nuovo Cimento* X 16, 785 (1960).
- 3) L. O'RAIFEARTAIGH, *Helvetica Physica Acta*, in press.
- 4) E. ARNOUS and W. HEITLER, *Il Nuovo Cimento* X 2, 1282 (1955).
- 5) L. O'RAIFEARTAIGH, B. SREDNIAWA, and CH. TERREAUX, *Il Nuovo Cimento* X 14, 376 (1959).
- 6) N. STRAUMANN, to be published.
- 7) P. TEYNNMANN and G. SPEISMANN, *Phys. Rev.* 94, 500 (1954).
- 8) C. MOLLER and P. KRISTENSEN, *Kong. Dansk. Vid. Selsk.* 27, No. 7 (1952).



- <sup>9)</sup> Y. TAKAHASHI, *Prog. Theor. Phys.* **11**, 254 (1954).  
<sup>10)</sup> J. M. JAUCH and F. RÖHRlich, *The Theory of Photons and Electrons* (London 1955).  
<sup>11)</sup> H. UMEZAWA, *Quantum Theory of Fields* (Amsterdam 1956).  
<sup>12)</sup> W. HEITLER, *Quantum Theory of Radiation* (Oxford 1954).

## Appendix A

Here we carry out explicitly the calculations in connection with the contribution of  $S_{e^2}(H_2)$  to the following effects: Møller and Klein-Nishina (Compton) scattering, photon self-energy, electron self-energy. Since the commutator  $[Q_\mu(x), Q_0(x')]$  plays a leading rôle in  $S_{e^2}(H_2)$  we first calculate this explicitly. In all calculations the simplest type of form-factor is used, the  $c$ -number spherical cut-off given by a form-factor of the kind  $f(\lambda, \vec{p}, \vec{q})$  where  $\lambda$  is the cut-off parameter and  $f$  decreases monotonically in  $\vec{p}^2$  and  $\vec{q}^2$ . We use throughout these appendices the convention for metric etc. as given by JAUCH and RÖHRlich (1955). From the definition of  $Q_\mu(x)$  in § 1 we have

$$[Q_\mu(x), Q_0(y)] = \int \bar{\psi}(x') \Gamma_\mu(x - x', x - x'') i S(x'' - y') \times \\ \times \Gamma_0(y - y', y - y'') \psi(y'') d^4(x' x'' y' y'') - \text{V. V.} \quad (\text{A.1})$$

where V. V. (vice versa) denotes the same term with  $x \rightleftharpoons y$  and  $\mu \rightleftharpoons 0$ . With the simple spherical cut-off,  $x_0 = x'_0 = x''_0 = y_0 = y'_0 = y''_0$  and so

$$i S(x'' - y') = \left(\frac{i}{2\pi}\right)^3 \gamma_0 \delta^3(x'' - y'). \quad (\text{A.2})$$

Inserting this in (A.1) and using  $\Gamma_\mu(p, q) = \gamma_\mu f(p, q)$ , we have, on transforming to momentum space,

$$[Q_\mu(x), Q_0(y)] = \\ \frac{i}{(2\pi)^6} \int d^4(p, q) d^3s \bar{\psi}(p) \gamma_\mu \psi(q) f(\lambda, \vec{p}, \vec{s}) f(\lambda, \vec{s}, \vec{q}) e^{-i\vec{p} \cdot \vec{x} + i\vec{q} \cdot \vec{y} + i\vec{s} \cdot (\vec{x} - \vec{y})} - \\ - \text{V. V.} \quad (\text{A.3})$$

We now have to consider the contribution of  $S_{e^2}(H_2)$  to Møller and Klein-Nishina scattering. The contribution to Møller scattering is seen immediately to be identically zero because Møller scattering involves 4 electron operators altogether and in (A.3) there are only two. Hence, the only contribution of (A.3) could be as a vacuum effect which must be subtracted out. In the case of Klein-Nishina scattering the 1-electron states to the left and right of (A.3) change  $\bar{\psi}(p)$  and  $\psi(q)$  to  $\bar{u}(p)$  and  $u(q)$  respectively where  $\bar{u}$  and  $u$  are the spinors for the free-particle of (fixed)



momentum  $\vec{p}$ ,  $\vec{q}$ . The radiation part of the operator in  $S_{e^2}(H_2)$  contributes some constant (possibly zero) times a factor  $e^{i\vec{k}(\vec{x}-\vec{y})}$  where  $\vec{k}$  is the momentum transfer to or from the radiation field ( $\vec{k} = \vec{p} - \vec{q}$ ). However in (A.3) the  $d^3x$ -integration has as consequence  $\vec{s} = \vec{k}$ . Thus all the momenta occurring in the form-factors are the finite external momenta (not integration variables). We therefore have  $f = 1$  up to order  $m/\lambda$  where  $m$  is the electron mass and so the two terms of (A.3) cancel up to order  $m/\lambda$ . Hence the contribution of  $S_{e^2}(H_2)$  to the Klein-Nishina formula is of this order and vanishes in the local limit  $\lambda \rightarrow \infty$ .

The next question concerns the contribution of  $S_{e^2}(H_2)$  to the photon self-energy or, more generally, to the induction tensor. We find first from (A.3)

$$\langle 0 \text{ electron} | [Q_0(x), Q_0(x')] | 0 \text{ electron} \rangle = 0, \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} & \langle 0 \text{ electron} | [Q_i(x), Q_0(x')] | 0 \text{ electron} \rangle = \\ &= 2 \int d^3(p, q) \frac{p_0 q_i - p_i q_0}{\omega_p \omega_q} f(\lambda, \vec{p}, \vec{q}) f(\lambda, \vec{p}, \vec{q}) e^{i(\vec{p}-\vec{q})(\vec{x}-\vec{y})}, \\ & \omega_p = \sqrt{\vec{p}^2 + m^2}, \quad \omega_q = \sqrt{\vec{q}^2 + m^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

To calculate  $I_{00}$  we take the radiation part of  $S_{e^2}(H_2)$  between two 1-photon states with 0-polarization. We find

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{array}{c} 1 \text{ photon,} \\ \vec{k}, \lambda = 0 \end{array} \left| \left\{ A_i(x) - \frac{1}{2} A(x),_i \right\} A(x') \right| \begin{array}{c} 1 \text{ photon,} \\ \vec{k}, \lambda = 0 \end{array} \right\rangle = \\ &= \frac{i \alpha_0^2}{4 |\vec{k}|} \frac{k_i}{k_0^2} e^{-i\vec{k}(\vec{x}-\vec{x}')} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

so that

$$\begin{aligned} I_{00} &= 2 e^2 \int d^3(x, x') dx_0 \int d^3(p, q) \frac{p_0 q_i - p_i q_0}{\omega_p \omega_q} f(\lambda, \vec{p}, \vec{q}) f(\lambda, \vec{q}, \vec{p}) e^{i(\vec{p}-\vec{q})(\vec{x}-\vec{x}')} \times \\ & \times \frac{i \alpha_0^2}{4 |\vec{k}|} \frac{k_i}{|\vec{k}|^2} e^{-i\vec{k}(\vec{x}-\vec{x}')} \\ &= \frac{i e^2 \alpha_0 k_i}{2 |\vec{k}|^3} V T \int d^3p \frac{p_i \omega_{p+k} - (p+k)_i \omega_p}{\omega_p \omega_{p+k}} f(\lambda, \vec{p}, \vec{p} + \vec{k}) f(\lambda, \vec{p} + \vec{k}, \vec{p}). \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Similarly for  $I_{jj}$  we find

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{array}{c} 1 \text{ } \vec{k} \\ \lambda = j \end{array} \left| \left\{ A_i(x) - \frac{1}{2} A(x),_i \right\} A(x') \right| \begin{array}{c} 1 \text{ } \vec{k} \\ \lambda = j \end{array} \right\rangle = \\ &= \left( \frac{i \delta_{ij} \alpha_j}{|\vec{k}| k_j} - \frac{i \alpha_j^2 k_i}{2 |\vec{k}| k_j^2} \right) e^{-i\vec{k}(\vec{x}-\vec{x}')} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

and so

$$I_{jj} = \left\{ \frac{e^2 \delta_{ij} \alpha_j}{|\vec{k}| i k_j} + \frac{i e^2 \alpha_j^2}{2 |\vec{k}|} \frac{k_i}{k_j^2} \right\} V T \int d^3 p \frac{p_i \omega_{p+k} - (p+k)_i \omega_p}{\omega_p \omega_{p+k}} \times \\ \times f(\lambda, \vec{p}, \vec{p} + \vec{q}) f(\lambda, \vec{p} + \vec{q}, \vec{p}). \quad (\text{A.9})$$

For a photon polarized in the direction  $j$ ,  $k_j = 0$ . Hence  $I_{jj}$  is singular unless either  $\alpha_j = 0$  or the integral in (A.9) is zero. Explicit calculation shows however that the integral is certainly not zero. Hence  $\alpha_j$  must be zero. This applies equally well for  $j = 1, 2, 3$ . Hence  $\vec{\alpha} = 0$ , and only  $\alpha_0$  survives. Since  $\sum_{\mu=0}^3 \alpha_\mu = 1$  it follows that  $\alpha_0 = 1$  and (A.7) implies no contradiction with this.

The last contribution of  $S_{e^2}(H_2)$  we wish to discuss is its contribution to the electron self-energy. On account of what we have just found we have  $A(x) = \partial_0^{-1} A_0(x)$ . Then

$$\langle 0 | \left\{ A_\mu(x) - \frac{1}{2} A(x), {}_\mu \right\} A(x') | 0 \rangle = \\ = g_0^\mu \langle 0 | A_0(x) A(x') | 0 \rangle + g_i^\mu \langle 0 | -\frac{1}{2} A(x), {}_i A(x') | 0 \rangle \\ = \frac{g_0^\mu}{(2\pi)^3} \left\langle 0 \left| \int \frac{d^3 k}{2 |\vec{k}|} a_0(k) \delta(k_0 - |\vec{k}|) e^{i \vec{k} \cdot \vec{x}} \int \frac{d^3 k'}{2 |\vec{k}'|} \frac{1}{(i k'_0)} a_0^* (-k') \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \delta(k'_0 + |\vec{k}'|) e^{i \vec{k}' \cdot \vec{x}'} \right| 0 \right\rangle + \text{a similar term for } g_i^\mu \\ = \frac{i}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k}{2 |\vec{k}|} e^{i \vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} \left[ g_0^\mu \frac{1}{|\vec{k}|} + g_i^\mu \frac{k_i}{2 |\vec{k}|^2} \right]. \quad (\text{A.10})$$

Next we multiply this with (A.3) taken between the two relevant 1-electron states and integrate over  $x$  and  $y$ . We find

$$\langle 1, \vec{p} | S_{e^2}(H_2) | 1, \vec{p} \rangle = \\ = T \int d^3(x y) \left\{ \frac{i}{(2\pi)^6} \bar{u}(p) \gamma_\mu u(p) f(\lambda, \vec{p}, \vec{s}) f(\lambda, \vec{s}, \vec{p}) e^{i \vec{p} \cdot (-\vec{x} + \vec{y}) + i \vec{s} \cdot (\vec{x} - \vec{y})} - \right. \\ \left. - \text{V.V.} \right\} d^3 s \frac{i}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k}{2 |\vec{k}|} e^{i \vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} \left\{ \frac{g_0^\mu}{|\vec{k}|} + \frac{g_i^\mu k_i}{2 |\vec{k}|^2} \right\} \\ = -\frac{VT}{(2\pi)^6} \bar{u}(p) \gamma_i u(p) \int d^3 s f^2(\lambda, \vec{p}, \vec{s}) \frac{p_i - s_i}{2 \omega_{p-s}^2}. \quad (\text{A.11})$$

We now choose the direction of  $\vec{p}$  as  $z$ -direction and calculate (A.11) up to order  $\vec{p}^2/m^2$  in an expansion in  $\vec{p}^2/m^2$ . A straightforward calculation results in

$$\delta m = \frac{3m}{2\pi \cdot 137} \left[ 0 - \frac{2}{9} \frac{\vec{p}^2}{m^2} + O \frac{\vec{p}^4}{m^4} + O \frac{m^2}{\lambda^2} \right] \quad (\text{A.12})$$

$$\left( \text{using } \delta m = \frac{i}{2\pi} \langle S \rangle \right).$$

## Appendix B

We wish to calculate the rôle played by the induction tensor in radiative corrections to scattering.

(1) Coulomb scattering: See Fig. 2. Since  $\vec{A} = 0$  in this case only  $I_{0\mu}(k)$  plays a rôle. Since, however,  $I_{0\mu}(k) \rightarrow 0$  for  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  the main difficulty of the HA theory (infinite value of  $I_{\mu\nu}(k)/k^2$  for  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ) does not arise here. The only possibility of a singularity would be if  $\mathbf{k}^2 \rightarrow 0$  without  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  (i.e.  $k_0 \rightarrow |\vec{k}|$ ). But this is not possible because we have the relations  $\mathbf{k} = \mathbf{p} - \mathbf{q}$ ,  $\mathbf{p}^2 + m^2 = 0$ ,  $\mathbf{q}^2 + m^2 = 0$ , from which  $\mathbf{k}^2 = 0$  implies  $\mathbf{k} = 0$ . Hence, for Coulomb scattering the radiative corrections contain no singularity and can be neglected.

(2) Møller scattering: In this case (Fig. 2) we have a contribution of the kind

$$J_\mu \int \frac{d^4k}{k^4} I_{\mu\nu}(k) J'_\nu$$

where  $J_\mu, J'_\nu$  are the respective electron currents. Since observers systems exist for which  $\vec{J} \neq 0$ ,  $\vec{J}' \neq 0$  (e.g. centre of mass system),  $I_{ij}(k)$  plays an important rôle. Hence, unless  $I_{ii}(k) = 0$  for  $\mathbf{k} = 0$  we obtain a singularity. On the other hand, if  $I_{ii}(0) = 0$ , no further trouble is to be expected since just as for the Coulomb effect  $\mathbf{k}^2 = 0$  implies  $\mathbf{k} = 0$  on account of the electron-momenta being free particle momenta.

## Appendix C

We wish to calculate the matrix elements of the graphs of figure 1, using the  $c$ -number spherical cut-off form-factor.

Graph (I): Using the rules for matrix elements given in JAUCH and RÖHLICH (1955, p. 154) we find

$$M_I = \frac{e}{\sqrt{2\pi} \sqrt{2\omega_k}} \bar{u}(p) \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\gamma} u(p+k), \quad \omega_k = |\vec{k}|. \quad (\text{C.1})$$

Graph (III):

$$\begin{aligned}
 M_{\text{III}} = & \int d^4q \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}} \frac{i e^3}{(2\pi)^{9/2}} \bar{u}(p) \gamma^\mu \frac{\gamma \cdot p - \gamma \cdot q + i m}{(p_0 - q_0)^2 - \Omega_{p-q}^2} \gamma \cdot A \times \\
 & \times \frac{\gamma \cdot p + \gamma \cdot k - \gamma \cdot q}{(p_0 - q_0 + k_0)^2 - \Omega_{p+k-q}^2} \gamma_\mu u(p+k) \frac{1}{q_0^2 - q^2} \times \\
 & \times f(\lambda, \vec{p}, \vec{p} - \vec{q}) f(\lambda, \vec{p} - \vec{q}, \vec{p} - \vec{q} + \vec{k}) f(\lambda, \vec{p} - \vec{q} + \vec{k}, \vec{p} + \vec{k}), \\
 & \Omega_{p-q}^2 = (\vec{p} - \vec{q})^2 + m^2, \quad \Omega_{p-q+k}^2 = (\vec{p} - \vec{q} + \vec{k})^2 + m^2. \quad (\text{C.2})
 \end{aligned}$$

Letting  $\vec{p} = 0$ ,  $a_0 = k_0 = 0$  the numerator can be reduced so that in the limit  $\vec{k} \rightarrow 0$ ,

$$\begin{aligned}
 M_{\text{III}} = & \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}} \frac{e^3}{(2\pi)^{9/2}} \frac{\bar{u}(p) \vec{\gamma} \cdot \vec{a} \vec{\gamma} \cdot \vec{k} u(p+k)}{m} \int d^4q \frac{(-q_0^2 - 2m q_0 + 2m^2 - \vec{q}^2)}{[(q_0 - m)^2 - \Omega^2]^2 (q_0^2 - \vec{q}^2)} \times \\
 & \times f(\lambda, 0, \vec{q}) f(\lambda, \vec{q}, \vec{q}) f(\lambda, 0, \vec{q}) \quad (\text{C.3})
 \end{aligned}$$

+ terms not involving the magnetic moment.

$$\Omega^2 = \vec{q}^2 + m^2.$$

Graphs (II) and (IV): These are equal and are given by

$$\begin{aligned}
 M_{\text{II}} + M_{\text{IV}} = & \frac{i e^3}{(2\pi)^{9/2}} \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}} \int d^4q \bar{u}(p) \gamma^\mu \frac{(\gamma \cdot p - \gamma \cdot q + i m) \gamma \cdot p (\gamma \cdot p - \gamma \cdot q + i m) \gamma_\mu}{(p_0 - q_0)^2 - \Omega_{p-q}^2} \times \\
 & \times \frac{1}{q_0^2 - \vec{q}^2} \frac{\gamma \cdot p + i m}{2m^2} \gamma \cdot a u(p+k) f(\lambda, \vec{p} - \vec{q}, \vec{p}) f(\lambda, \vec{p}, \vec{p} - \vec{q}) f(\lambda, \vec{p}, \vec{p} + \vec{k})
 \end{aligned}$$

(cf. HEITLER 1954, p. 308), where the mass renormalization has been included. On reducing the numerator this becomes

$$\begin{aligned}
 M_{\text{II}} + M_{\text{IV}} = & \frac{e^3}{(2\pi)^{9/2}} \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}} \frac{\bar{u}(p) \vec{\gamma} \cdot \vec{a} \vec{\gamma} \cdot \vec{k} u(p+k)}{m} \times \\
 & \times \int d^4q \frac{(-2m q_0 - q_0^2 - \vec{q}^2 + 2m^2)}{[(q_0 - m)^2 - \Omega^2]^2 (q_0^2 - \vec{q}^2)} f(\lambda, 0, \vec{q}) f(\lambda, \vec{q}, 0) f(\lambda, 0, 0) \quad (\text{C.5})
 \end{aligned}$$

+ terms not involving the magnetic moment.

Adding (C.5) to (C.3) we obtain an integral which converges even without the form-factor. Hence, we can drop the form-factor thereby making

an error of at most  $\sim m/\lambda \approx 1/2000$ . The integration of the convergent integral is perfectly straightforward and leads to

$$M_{II} + M_{III} + M_{IV} = \frac{1}{\sqrt{2} \omega_q} \frac{e^3}{(2\pi)^{9/2}} \frac{\bar{u}(p) \vec{\gamma} \cdot \vec{a} \vec{\gamma} \cdot \vec{k} u(p+k)}{m} \left( -\frac{4\pi^2}{3} i \right). \quad (C.6)$$

Using now the well-known relation

$$\bar{u}(p) \vec{\gamma} \cdot \vec{a} u(p+k) = \frac{1}{2im} \bar{u}(p) \vec{\gamma} \cdot \vec{a} \vec{\gamma} \cdot \vec{k} u(p+k) \quad (C.7)$$

+ other terms not involving the magnetic moment, it is easily seen that the ratio of (C.6) to (C.1) is

$$\frac{4}{3} \left( \frac{\alpha}{2\pi} \right) \quad (C.8)$$

as required.

It remains only to calculate  $M_V$ . We have

$$M_V = \frac{1}{\sqrt{2} \omega_k} \frac{\bar{u}(p) \gamma_\mu A_\nu u(p+k)}{(2\pi)^{9/2}} \frac{i e^3}{k^2} \times \\ \times \text{Tr} \int d^4 q \gamma_\mu \frac{\gamma \cdot q + i m}{q_0^2 - \vec{q}^2 - m^2} \gamma_\nu \frac{\gamma \cdot q - \gamma \cdot k + i m}{(q_0 - k_0)^2 - (\vec{q} - \vec{k})^2} f^2(\lambda, \vec{q}, \vec{q} - \vec{k}) f(\lambda, \vec{p}, \vec{p} + \vec{k}) \quad (C.9)$$

(cf. JAUCH and RÖHRLICH (1955, p. 189). On reduction we find

$$M_V = \frac{4 i e^3}{(2\pi)^4} \frac{\bar{u}(p) \gamma_\mu A_\nu u(p+k)}{k^2} \times \\ \times \int d^4 q \frac{2 q_\mu q_\nu - q_\mu k_\nu - q_\nu k_\mu + (-m^2 - q^2 + q \cdot k) g_{\mu\nu}}{(q_0^2 - \Omega^2) [(q_0 - k_0)^2 - \Omega_{q-k}^2]} f^2(\lambda, \vec{q}, \vec{q} - \vec{k}) f(\lambda, \vec{p}, \vec{p} + \vec{k}) \\ = \frac{e \bar{u} \gamma_\mu A_\nu u}{\sqrt{2} \omega_k \sqrt{2\pi}} \frac{I_{\mu\nu}(k)}{k^2}. \quad (C.10)$$

For the external magnetic field  $k_0 = 0$  we can choose our axes such that  $\vec{k} = (0, 0, |\vec{k}|)$ . Integrating (C.10) for this case we find

$$I_{\mu\nu} = 0 \quad \text{for} \quad \mu \neq \nu \quad \text{in all orders of } |\vec{k}|, \quad (C.11)$$

and

$$\frac{I_{11}}{k^2} = \frac{I_{22}}{k^2} = \frac{4\pi}{|\vec{k}|^2} \frac{8\pi e^2}{(2\pi)^4} \int_0^\lambda \frac{q^2 dq}{2\Omega^3} \left[ \frac{q^2}{3} - \Omega^2 \right] + \\ + \frac{e^2}{8\pi^2} \left\{ \frac{4}{3} \text{Log} \left( \frac{\lambda + \sqrt{\lambda^2 + m^2}}{m} \right) - \frac{32}{45} \right\} + O(|\vec{k}|^2). \quad (C.12)$$

The first term of (C.12) is the diverging (for  $|\vec{k}| \rightarrow 0$ ) negative definite term mentioned in the text. It is proportional to  $\lambda^2$  where  $\lambda$  is the cut-off. The second term is the term leading to the 'finite' discrepancy in the text. It is proportional to  $\text{Log } \lambda$ .  $I_{33}$  (on account of the Lorentz condition  $\vec{k} \cdot \vec{A}$  for the external field) and  $I_{ij}$  ( $i \neq j$ ) play no rôle in this calculation.

### Appendix D

We wish to calculate the contribution of (6.2) to the Klein-Nishina formula. In other words the operator (6.2) is to be taken between the initial and final states for the Compton effect. Changing to momentum space in (6.2) and carrying out the  $x$ -integration we find

$$\left\langle \begin{array}{l} 1 \text{ photon, } \mathbf{k}', \alpha \\ 1 \text{ electron, } p \end{array} \middle| (6.2) \middle| \begin{array}{l} 1 \text{ photon, } \mathbf{k}'', \beta \\ 1 \text{ electron, } q \end{array} \right\rangle =$$

$$= \int d^4k \left\{ \begin{array}{l} \bar{u}(p) \Gamma_\mu(-\mathbf{p}/q) S(\mathbf{k}) \Gamma_\nu(-\mathbf{k}/q) \psi(q) \frac{\delta^3(\vec{k}-\vec{q})}{-\mathbf{k}_0+q_0} \\ - \bar{u}(p) \Gamma_\nu(-\mathbf{p}/q) S(\mathbf{k}) \Gamma_\mu(-\mathbf{k}/q) \psi(q) \frac{\delta^3(\vec{k}-\vec{p})}{-\mathbf{p}_0+k_0} \end{array} \right\} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\nu\beta} \quad (\text{D.1})$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  are the polarization directions of the incoming and outgoing photon. Hence, for a  $c$ -number form-factor

$\langle \text{final state} | (6.2) | \text{initial state} \rangle$  is proportional to

$$\begin{aligned} & \bar{u}(p) \gamma \cdot \mathbf{e}_1 (\gamma_0 \Omega_q - \vec{\gamma} \cdot \vec{q} - i m) \gamma \cdot \mathbf{e}_2 u(q) / \omega_q (\omega_q - \Omega_q) \\ & + \bar{u}(p) \gamma \cdot \mathbf{e}_1 (\gamma_0 \Omega_q + \vec{\gamma} \cdot \vec{q} + i m) \gamma \cdot \mathbf{e}_2 u(q) / \omega_q (\omega_q + \Omega_q) \\ & + \bar{u}(p) \gamma \cdot \mathbf{e}_2 (\gamma_0 \Omega_p - \vec{\gamma} \cdot \vec{p} - i m) \gamma \cdot \mathbf{e}_1 u(q) / \omega_p (\omega_p - \Omega_p) \\ & + \bar{u}(p) \gamma \cdot \mathbf{e}_2 (\gamma_0 \Omega_p + \vec{\gamma} \cdot \vec{p} + i m) \gamma \cdot \mathbf{e}_1 u(q) / \omega_p (\omega_p + \Omega_p) \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

where  $\mathbf{e}_1$ , and  $\mathbf{e}_2$  are the polarization vectors, and in order to handle the singularity for  $k_0 = q_0$  we have taken

$$S(k) = (-\gamma_0 k_0 + \vec{\gamma} \cdot \vec{k} + i m) \frac{1}{\omega_k} \{ \delta(k_0 - \Omega_k) - \delta(k_0 + \Omega_k) \},$$

$$\Omega_k^2 = \vec{k}^2 + M^2, \quad M = m + \varepsilon$$

where  $\varepsilon$  is small and is let go to zero at the end of the calculation. We take now the simplest case  $\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_2 = \mathbf{e}$  (i.e. no change of polarization on scattering) and calculate (D.2). We find



$\langle \text{final state} \mid (6.2) \mid \text{initial state} \rangle$  is proportional to

$$\bar{u}(p) \gamma \cdot e u(q) \left\{ \mathbf{e}' \cdot \mathbf{q} \left( \frac{1}{\omega_q^2} + \frac{1}{\omega_p^2} \right) - 2 (\mathbf{e} \cdot \mathbf{q}) \left[ \frac{1}{\omega_q(\omega_q - \Omega_q)} + \frac{1}{\omega_p(\omega_p - \Omega_p)} \right] \right\} \quad (\text{D.3})$$

where  $\mathbf{e}'_\mu = \mathbf{e}_\mu (-1)^{\delta_{\mu 0}}$ . In the rest system of the incident electron (D.3) reduces to

$$\bar{u}(p) \gamma \cdot e u(0) \left\{ \mathbf{e}' \cdot \mathbf{q} \left( \frac{1}{\omega_q^2} + \frac{1}{\omega_p^2} \right) - \frac{2 \mathbf{e} \cdot \mathbf{q}}{m \varepsilon} \right\}. \quad (\text{D.4})$$

If the gauge is such that the incident photon is purely transverse in the rest system of the incident electron then (D.4) is zero since  $\mathbf{e} \cdot \mathbf{q} (= \mathbf{e}' \cdot \mathbf{q}) = \vec{e} \cdot \vec{q} = 0$ . However for any other gauge  $e_0 \neq 0$  and

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{q} = -e_0 q_0 + \vec{e} \cdot \vec{q} = -e_0 q_0 \neq 0$$

and so (D.4) is infinite for  $\varepsilon \rightarrow 0$ .

## Appendix E

We wish to calculate the contribution to the magnetic moment of

$$H_{e^2} = i e^2 \int d^3(x, y) [Q_\mu(x), Q_0(y)] \left\{ A_\mu(x) - \frac{1}{2} A(x),_\mu \right\} A(y). \quad (\text{E.1})$$

The contribution comes from the S-matrix built with this term and the first order Hamiltonian involving the external field, i.e.

$$H_e^{\text{ext}} = \int d^3x Q_\mu(x) A_\mu^{\text{ext}}(x). \quad (\text{E.2})$$

Since the external field may be treated classically, and we are working only to the order  $e^3$  we may take the photon vacuum value of (E.1) immediately. We further simplify (E.1) by using the usual simple form-factor. Carrying out the  $x$ -integration we obtain (cf. app. A)

$$\begin{aligned} & \langle 0 \text{ photon} \mid H_{e^2} \mid 0 \text{ photon} \rangle = \\ & = \frac{-i e^2}{(2\pi)^3} \int d^4(p, q) \bar{\psi}(q) \gamma_i \psi(q) f(\lambda, \vec{p}, \vec{s}) f(\lambda, \vec{s}, \vec{p}) \frac{k_i}{2 |\vec{k}|^3} e^{i(p_0 - q_0) x_0} \times \\ & \quad \times \delta^3(-\vec{p} + \vec{s} + \vec{k}) \delta^3(\vec{q} - \vec{s} - \vec{k}). \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

It is not difficult to see that the only contribution of this term to the  $S$ -matrix in third order is

$$\left\langle \begin{array}{l} 0 \text{ photon} \\ 1 \text{ electron} \end{array} \right| \frac{(-i)^2}{2!} \int_{-\infty}^{\infty} d(x_0, x'_0)_{x_0 > x'_0} H_{e^2}(x_0) H_e^{\text{ext}}(x'_0) - \\ + H_e^{\text{ext}}(x_0) H_{e^2}(x'_0) \left| \begin{array}{l} 0 \text{ photon} \\ 1 \text{ electron} \end{array} \right\rangle. \quad (\text{E.4})$$

Inserting the Fourier transforms of (E.2) and (E.3) into (E.4) we obtain after a long but straightforward calculation

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \bar{u}(p) \gamma_\mu A_\mu^{\text{ext}} \frac{\gamma \cdot p' + i m}{p'^2 + m^2} \frac{\vec{\gamma} \cdot \vec{k}}{2 |\vec{k}|^3} u(q) f(\lambda, \vec{p}, \vec{p}') f(\lambda, \vec{p}', \vec{s}) f(\lambda, \vec{s}, \vec{q}) \times \\ \times [\delta^4(p - p' - k) \delta(p'_0 - q_0) \delta^3(p' - s - k) \delta^3(q - s - k)]. \quad (\text{E.5})$$

Since, however,  $H_{e^2}$  contributes also to the mass of the electron another term corresponding to the mass renormalization must be subtracted from (E.5). Using an argument similar to that of HEITLER (1954, p. 308) we find that this term is the same as (E.5) except that

$\delta^3(-p' + s + k) \delta^3(q - s - k)$  must be replaced by  $\delta^3(p' - q) \delta^3(q - s - k)$ .

Putting  $p' = q(1 + \varepsilon)$  as in HEITLER (loc. cit.) one finds that the difference of the two sets of  $\delta$ -functions leads to a term

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{1}{(2\pi)^2} \bar{u}(p) \gamma_\mu A_\mu \frac{\gamma \cdot q + \varepsilon \gamma \cdot q + i m}{2 m^2} \frac{\vec{\gamma} \cdot \vec{k}}{2 |\vec{k}|^3} \times \right. \\ \left. \times u(q) f(\lambda, \vec{p}, \vec{q} + \vec{q} \varepsilon) f(\lambda, \vec{q} + \vec{q} \varepsilon, -\vec{k} + \vec{q} + \vec{q} \varepsilon) f(\lambda, -\vec{k} + \vec{q} + \vec{q} \varepsilon, \vec{q}) \right\}_{\varepsilon=0} \quad (\text{E.6})$$

with  $p = q + k$ .

It is not difficult to see that this term  $\rightarrow 0$  with  $\vec{q} \rightarrow 0$  (and indeed is proportional to  $\vec{q}^2$  for small  $\vec{q}$ ). This result is only to be expected, since in Appendix A we showed that (E.1) contributed a term to the self-energy of the electron which was of order  $\vec{q}^2/m^2$  for small  $\vec{q}$ . And the contribution of (E.1) to the magnetic moment is just the difference between the renormalized and unrenormalized self-energy, times another factor.

# Domain of Holomorphy of the Three-Point Function

by **D. Ruelle**

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(1. II. 1961)

*Abstract:* A new derivation of the results of G. KÄLLÉN and A. WIGHTMAN on the domain of holomorphy of the three-point function is given, using essentially a system of coordinates due to R. JOST, and the tube theorem.

## 1. Preliminaries

As is well known, the domain of analyticity of the three-fold vacuum expectation value in  $x$ -space or in  $p$ -space which follows from the following axioms: existence and uniqueness of the vacuum, Lorentz invariance, positiveness of the energy, and local commutativity has been computed by G. KÄLLÉN and A. WIGHTMAN<sup>4</sup>). The purpose of the following note is to present a new derivation of the results of K.-W. using a system of coordinates introduced by R. JOST and a technique of analytic completion essentially based on the tube theorem. These tools allow for a much simplified calculation of the domain of holomorphy of the three-point function\*).

Our starting point will be the conclusion from the 'DANAD' formalism of R. JOST and A. WIGHTMAN<sup>3</sup>) that when one expresses the three-fold vacuum expectation values as functions of the scalar products one obtains the same possible results whether one starts from a four-dimensional space-time or from a two-dimensional space-time.

We are thus led to the study of Wightman functions

$$W_{ABC}(\zeta_3, \zeta_1)$$

where  $\zeta_3$  and  $\zeta_1$  are two complex two-dimensional vectors.

For reasons of symmetry we put  $\zeta_2 = -(\zeta_3 + \zeta_1)$ .

Let us introduce the characteristic coordinates of  $\zeta_i$ :  $\tilde{s}_i = (z_i, z'_i)$ . It may be remarked that if one takes  $z_1 = 1$ ,  $W$  is a function of the three

---

\*) Another derivation, using different methods has also been given by F. J. DYSON (unpublished).

independent variables  $z'_1, z_2, z'_2$  which are equivalent to the three scalar products  $\zeta_1^2, \zeta_2^2, \zeta_3^2$ . It is this new system of variables which simplifies to a large extent the calculations. We will however find it practical to keep  $z_1$  as an independent variable, paying due attention to Lorentz invariance. The vectors  $\zeta_i$  transform according to

$$\Lambda \zeta_i = (\lambda z_i, \lambda^{-1} z'_i)$$

under two-dimensional complex Lorentz transformations,  $\lambda$  being an arbitrary complex number.

We adopt the following representation of  $(\zeta_i)$  in the complex plane:  $z_i$  is represented by its affix  $i$  and  $z'_i$  by the symmetric  $i'$  of its affix with respect to the imaginary axis.

We call  $\Delta$  and  $\Delta'$  respectively the triples  $(i)$  and  $(i')$ . In the following we will only be interested in the Lorentz transformations with  $\lambda = e^{i\alpha}$ ,  $\alpha$  real. These obviously have the simple effect of turning  $\Delta$  and  $\Delta'$  by an angle  $\alpha$  in the same sense around the origin of the complex plane.

The domain in which we initially know that  $W$  is analytic as a consequence of the above-mentioned axioms (the union of the permuted extended tubes) is given by the set of all  $(\Delta, \Delta')$  such that one side of  $\Delta$  and the corresponding side of  $\Delta'$  are in a half-plane limited by a straight line through the origin. This domain is limited by pieces of analytic hypersurfaces which we call, following K.-W., cuts,  $F_{ij'}$  and  $S, S'$ .

We will now define these and other pieces of analytic hypersurfaces which will appear in the computation of the holomorphy envelope.

1. The  $i$ -cut appears when  $i$  and  $i'$  are collinear with and on opposite sides of the origin. Its equation is  $z_i z'_i = \varrho$ .

2.  $F_{ij'}$  ( $F'_{ij'}$ ) appears when  $i$  and  $j'$  are collinear with and on opposite sides (on the same side) of the origin. Its equation is

$$z_i z'_j = \varrho \quad (z_i z'_j = -\varrho).$$

3.  $S(S')$  appears when  $\Delta(\Delta')$  shrinks to a line. Its equation is

$$\begin{aligned} z_1 = \pm \varrho z_2 \quad \text{or} \quad z_2 = \pm \varrho z_3 \quad \text{or} \quad z_3 = \pm \varrho z_1 \\ (z'_1 = \pm \varrho z'_2 \quad \text{or} \quad z'_2 = \pm \varrho z'_3 \quad \text{or} \quad z'_3 = \pm \varrho z'_1) \end{aligned}$$

4.  $\mathfrak{F}(\mathfrak{F}')$  has the equation

$$\begin{aligned} z_1 z'_1 - z_2 z'_3 &\equiv z_2 z'_2 - z_3 z'_1 \equiv z_3 z'_3 - z_1 z'_2 = \varrho \\ (z_1 z'_1 - z_3 z'_2 &\equiv z_2 z'_2 - z_1 z'_3 \equiv z_3 z'_3 - z_2 z'_1 = \varrho) \end{aligned}$$

$\varrho$  represents in all these definitions a real non-negative parameter.

For the computation of the holomorphy envelope we will essentially use the following lemma: *If the function  $f(\alpha, \beta, \gamma)$  of three complex variables is analytic in the product  $P$  of the three upper half-planes, except maybe for  $\arg \alpha \leq \arg \beta \leq \arg \gamma$ , then  $f$  is analytic in  $P$ .*

To prove this lemma let us write  $\log \alpha = u_1$ ,  $\log \beta = u_2$ ,  $\log \gamma = u_3$ . Expressed in the variables  $u_i$ , the hypothesis of the lemma is that  $f$  is analytic in a certain tube, and the thesis of the lemma is that  $f$  is analytic in the convex hull of this tube, a fact which results from the tube theorem (<sup>2</sup>), Th. 9, p. 92).

In applications of this lemma, we will not exactly have a tube to start with, because of some extra singularities (cuts). These extra singularities will not however intersect with the singularities to be eliminated. From this it follows that, since the tube theorem may be proved by means of the continuity theorem\*), it may be applied to the latter singularities. This process of course does not eliminate the extra singularities.

## 2. Analytic completion

Following K.-W. we perform the analytic completion in three steps

### 1. Continuation through $S$ and $S'$

Figure 1 represents the original domain of analyticity in the variable  $z_1$ . We are interested in the part  $D$  of the excluded domain.

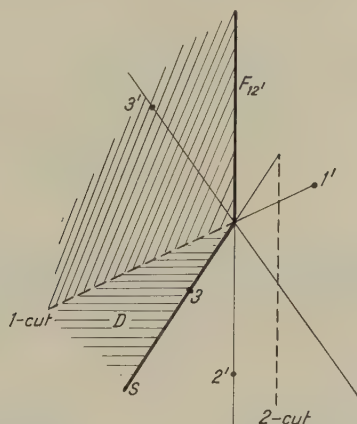


Fig. 1

\*) Such a proof has been given by R. JOST and was reproduced in <sup>5</sup>). Similar proofs had been given earlier by K. STEIN<sup>6</sup>) (for the case of two complex variables, see Hilfsatz 1, p. 557) and by G. KÄLLÉN and A. WIGHTMAN (private communication of Prof. A. WIGHTMAN to Prof. R. JOST).

In order to show that  $D$  is contained in the holomorphy envelope we apply the lemma with the following variables  $\alpha = z_1 z_1'$ ,  $\beta = z_3 z_1'$ ,  $\gamma = z_2 z_3$ . For fixed  $\beta$ ,  $D$  is the product of the domains  $D_\alpha$  and  $D_\gamma$  shown on Fig. 1'.

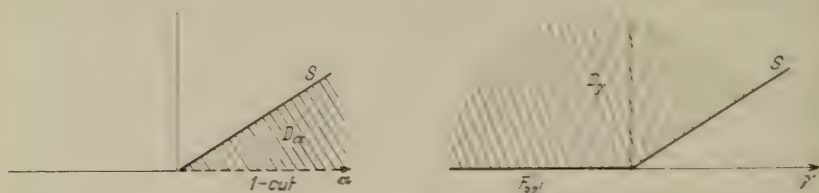


Fig. 1'

After this partial completion, the new boundary of the domain of analyticity is  $F'_{32}$ , because if  $\arg \gamma$  becomes bigger than  $\pi$ , the 2-cut intersects with  $D$ .

## 2. Continuation through $F$ and $F'$

Figure 2 represents the new domain of analyticity in the variable  $z_1$ , and we are interested in the part  $D'$  of the excluded domain.

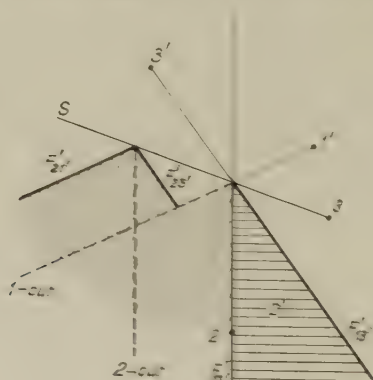


Fig. 2

In order to show that  $D'$  is contained in the holomorphy envelope, we again apply the lemma with the variables  $\alpha = -z_1 z_2$ ,  $\beta = -z_2 z_3$ ,  $\gamma = -1 z_3 z_3'$ . For fixed  $\beta$ ,  $D'$  is the product of  $D'_\alpha$  and  $D'_\gamma$  (cf. Fig. 2').

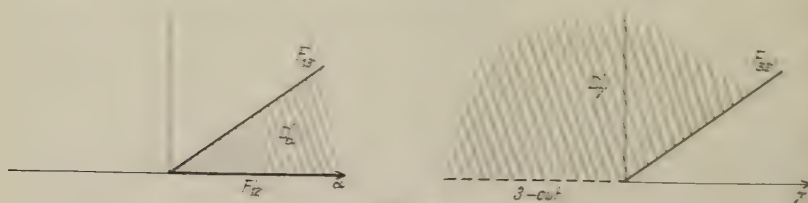


Fig. 2'



### 3. Final completion

After the second step, Figure 2 becomes Figure 3 and we are interested in the part  $D''$  of the excluded domain.

Figure 3 is essentially identical to Figure 26 of K.-W. Following K.-W. we remark that the point  $z = z_3 z'_3 / z'_2$  is on the continuation of the boundary  $\mathfrak{F}$  of  $D''$ . Adding the equations  $z_1 z'_1 = \varrho$  and  $z_1 z'_3 - z_3 z'_3 = \varrho'$  of the 1-cut and  $F'_{23}$ , respectively one finds indeed

$$z_1 = \frac{z_3 z'_3}{z'_2} - \frac{\varrho + \varrho'}{z'_2}$$

so that  $\mathfrak{F}$  coincides with the hypersurface defined in the preliminaries.

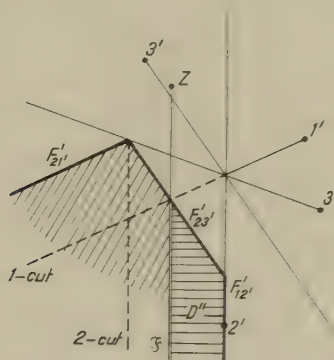


Fig. 3

In order to show that  $D''$  is contained in the holomorphy envelope, we apply once more the lemma with the variables

$$\alpha = -(z_1 - z) z'_2 \quad \beta = -\frac{z'_2}{z'_3} \quad \gamma = \frac{-1}{z_3 z'_3}.$$

For fixed  $\beta$ ,  $D''$  is contained in the product of  $D''_\alpha$  and  $D''_\gamma$  as depicted in Figure 3' and it is important to remark that the 1-cut and the 2-cut do not intersect with  $D''$ .

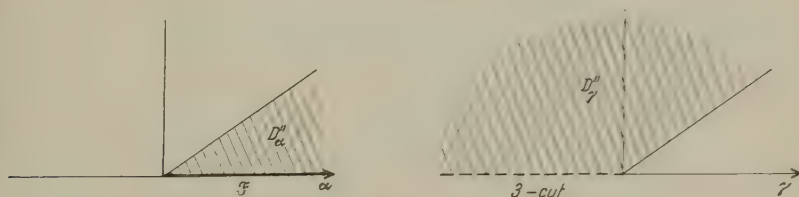


Fig. 3'

#### 4. Conclusion

It is easy to show, using the Kantensatz (see <sup>1)</sup>, Satz 20, p. 52) that the domain of analyticity finally obtained is a natural domain of holomorphy. It may be described as follows\*) using our  $z_1$ -plots with fixed  $\Delta'$  and  $z_3$ .

(a) If the 1-cut and the 2-cut do not intersect, they are the only present singularities.

(b) If the 1-cut and the 2-cut intersect, the situation is depicted either by Figure 3 or by Figure 4.

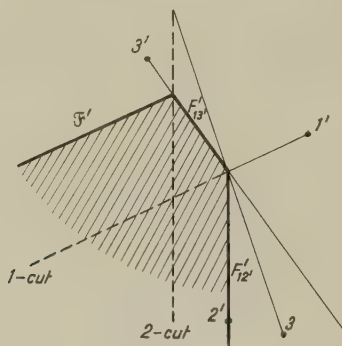


Fig. 4

In conclusion I wish to thank Prof. R. JOST for the suggestion of this problem and many valuable discussions and comments as well as for his hospitality at the Physics Institute of the E.T.H. I am also grateful to the Université Libre de Bruxelles for its financial support during the period in which this work was completed.

#### Bibliography

- <sup>1)</sup> H. BEHNKE and P. THULLEN, *Ergebn. der Math.* 3, Nr. 3, Berlin 1934.
- <sup>2)</sup> S. BOCHNER and W. T. MARTIN, *Several Complex Variables*, Princeton Mathematical Series No. 10 (1948).
- <sup>3)</sup> R. JOST, *Lecture notes*, Naples (1959).
- <sup>4)</sup> G. KÄLLEN and A. WIGHTMAN, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk.* 7, No. 6 (1958).
- <sup>5)</sup> D. RUELLE, *Thèse*, Université Libre de Bruxelles (1959).
- <sup>6)</sup> K. STEIN, *Math. Ann.* 174, 543 (1937).

\*) Private communication of Prof. R. JOST.

# Regularitätseigenschaften der Streuamplitude im Fall der Potentialstreuung

von **Walter Hunziker**

Physikalisches Institut der ETH Zürich

(1. III. 1961)

## Einleitung

Im Zusammenhang mit den Dispersionsrelationen und den Mandelstamschen Darstellungen haben verschiedene Autoren am Beispiel der Potentialstreuung die Frage untersucht, wie weit sich die Streuamplitude zu komplexen Werten der Streuparameter analytisch fortsetzen lasse. In einer grossen Zahl von Arbeiten zu diesem Thema wurden die analytischen Eigenschaften der Partialwellen diskutiert<sup>11)</sup>, aber aus den Ergebnissen kann man nicht leicht Schlüsse ziehen über das Verhalten der ganzen Streuamplitude. Zur Untersuchung dieser Grösse ist es zweckmässiger, wenn man die Wellengleichung nicht separiert. Die Integralgleichung (Streugleichung), die sich in diesem Fall ergibt, wurde von JOST und PAIS<sup>12)</sup> mit Hilfe der Fredholmschen Formeln gelöst. Auf Grund dieser Lösung haben einige Autoren Regularitätseigenschaften der Streuamplitude hergeleitet<sup>13–18)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit gehen wir einen andern Weg. Wir fassen die Streugleichung auf als Funktionalgleichung im Raum der stetigen und beschränkten Funktionen. Der Integraloperator  $GV$ , der in der Streugleichung auftritt, erweist sich dann als vollstetig und als analytische Funktion der Energie. Indem wir diese Eigenschaften ausnützen, erhalten wir alle Informationen über die Wellenfunktion, die wir zur Diskussion der Streuamplitude brauchen. Es wird gezeigt, dass die Streuamplitude regulär ist in den Variablen Energie und Impulsübertrag in einem Gebiet, das die bisher bekannten Regularitätsgebiete als Spezialfälle enthält. Wir beschränken die Untersuchung auf die Schrödingergleichung. Die Methoden sind aber auch anwendbar im Fall der Dirac- oder der Klein-Gordon-Gleichung, was wir gelegentlich andeuten.

Ich danke meinem Lehrer, Herrn Professor R. JOST, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Unterstützung, die er mir während der Ausführung gewährte.

# 1. Die Schrödingergleichung

Die Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse  $m$  in einem Potentialfeld lautet:

$$(\Delta + k^2) \varphi = V \varphi. \quad (1)$$

$k^2$  und  $V$  stehen für die mit  $2m\hbar^2$  multiplizierte totale resp. potentielle Energie und haben die Dimension  $(\text{Länge})^{-2}$ . Im Fall des 2-Teilchenproblems gilt (1) im Schwerpunktsystem, wenn man für  $m$  die reduzierte Masse setzt.

Wir suchen die Lösung von (1) im Raum  $C$  der stetigen und beschränkten Funktionen  $\varphi(\mathbf{x})$ . Als Norm von  $\varphi$  definieren wir:

$$\|\varphi\| = \sup_{\mathbf{x}} |\varphi(\mathbf{x})|. \quad (2)$$

Eine wichtige Eigenschaft von  $C$  ist die Vollständigkeit, das heisst die Gültigkeit des Cauchyschen Konvergenzkriteriums:

$\varphi_n$  sei eine Folge in  $C$ . Falls  $\|\varphi_n - \varphi_m\|$  gegen Null strebt, wenn  $n$  und  $m$  simultan gegen Unendlich wachsen, so gibt es ein  $\varphi \in C$  derart, dass

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|\varphi - \varphi_n\| = 0. \quad (3)$$

Diese Konvergenz im Sinne der Norm bedeutet in unserem Fall gleichmässige Konvergenz; wir bezeichnen sie im folgenden mit einem Pfeil. Vollständige Normierte Vektorräume pflegt man als Banachsche Räume zu bezeichnen<sup>1)</sup>.

Der  $\Delta$ -Operator sei zunächst nur auf dem Teilraum  $D_2$  derjenigen Funktionen  $\varphi(\mathbf{x})$  definiert, die zweimal stetig differenzierbar sind und für welche

$$\Delta \varphi \equiv \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi$$

beschränkt ist.

Diesen Operator setzen wir fort durch Abschliessung: Falls  $\varphi_n \rightarrow \varphi$ ,  $\varphi_n \in D_2$  und  $\Delta \varphi_n \rightarrow \mu$ , so definieren wir

$$\Delta \varphi \equiv \mu. \quad (4)$$

Den so erweiterten Definitionsbereich von  $\Delta$  nennen wir  $D$ . Die Elemente von  $D$  sind stetig differenzierbare Funktionen, und ihre Ableitungen gehören zu  $C$  (siehe Appendix I).

Die Schrödingergleichung fassen wir auf als Funktionalgleichung in  $C$ :  $\varphi$  soll zu  $D$  gehören, und es soll (1) gelten. Über das Potential setzen wir vorläufig voraus, dass

$$\begin{aligned} V(\mathbf{x}) &\in C \\ \lim_{x \rightarrow \infty} V(\mathbf{x}) &= 0, \end{aligned} \quad (x = |\mathbf{x}|) \quad (5)$$

Allgemeinere Fälle betrachten wir später. Multiplikation mit  $V$  ist eine Operation, die  $C$  in  $C$  abbildet.

Die Schrödingergleichung ist ein Eigenwertproblem für den Parameter  $E = k^2$ , der in der ganzen komplexen Ebene variieren soll.  $k$  selber beschränken wir auf die Halbebene  $\text{Im } k \geq 0$ . Für reelle  $k > 0$  soll die Lösung von (1) ein Streuexperiment beschreiben. Wir stellen daher die zusätzliche Forderung, dass sich diese Lösung in grosser Entfernung vom Streuzentrum verhält wie eine ebene Welle plus eine auslaufende Kugelwelle:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}) &= e^{i k x} + \varphi(\mathbf{x}), \\ \lim_{x \rightarrow \infty} \varphi(\mathbf{x}) &= 0, \\ \lim_{x \rightarrow \infty} x \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} - i k \varphi \right) &= 0. \end{aligned}$$

Wie sich zeigen wird, machen diese Bedingungen die Lösung eindeutig.

## 2. Die Streugleichung

Über  $V(\mathbf{x})$  setzen wir weiter folgendes voraus:

$$\begin{aligned} |V(\mathbf{x})| &< F(x), \\ \int_0^\infty x F(x) dx &< \infty. \end{aligned} \quad (6)$$

Mit Hilfe der Greenschen Funktion

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i k |\mathbf{x} - \mathbf{y}|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}$$

können wir dann das Problem als Integralgleichung stellen. Das geschieht in der üblichen Weise, indem man um den Punkt  $\mathbf{x}$  zwei Kugeln  $K_r, K_R$  mit Radien  $r, R$  ( $r < R$ ) legt und auf das Zwischengebiet  $V$  den Greenschen Satz anwendet (siehe Appendix I):

$$\begin{aligned} \int_{\partial V} \left( G \frac{\partial u}{\partial n} - u \frac{\partial G}{\partial n} \right) d\Omega &= \int_V (G \Delta u - u \Delta G) d^3y = \int_V G V \psi d^3y, \\ (\partial V &= \text{Rand von } V) \end{aligned}$$

mit  $u = \psi$ , falls  $\text{Im } k > 0$  und  $u = \varphi$  für reelle  $k$ . Das Volumenintegral konvergiert absolut, wenn man es über den ganzen Raum erstreckt:

$$\int |GV \psi| d^3y < \|\psi\| \int_0^\infty dy y^2 F(y) \frac{1}{4\pi} \int \frac{d\Omega}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}.$$

Allgemein gilt:

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega f(|\mathbf{x}-\mathbf{y}|) = \frac{1}{2xy} \int_{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}^{x+y} r f(r) dr, \quad \text{also:} \quad (7)$$

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} = \text{Min} \left( \frac{1}{x}, \frac{1}{y} \right) \leq \frac{1}{y} \quad \text{und} \quad (8)$$

$$\int |GV \psi| d^3y < \|\psi\| \int_0^\infty dy y F(y) < \infty. \quad (9)$$

Die Grenzübergänge  $R \rightarrow \infty$ ,  $r \rightarrow 0$  lassen sich nach dem unter (4) Bemerkten auch für die Oberflächenintegrale leicht ausführen. Man findet als Resultat:

$$\text{Im } k > 0: \quad \psi(\mathbf{x}) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3y \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} V(\mathbf{y}) \psi(\mathbf{y}), \quad (10)$$

$$\text{Im } k = 0: \quad \psi(\mathbf{x}) = e^{ikx} - \frac{1}{4\pi} \int d^3y \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} V(\mathbf{y}) \psi(\mathbf{y}). \quad (11)$$

Als Funktionalgleichungen in  $C$  schreiben wir diese Gleichungen kurz

$$\psi = GV \psi, \quad (12)$$

$$\psi = \psi_0 + GV \psi, \quad (13)$$

wobei  $GV(k)$  ein Integraloperator ist, der von der Variablen  $k$  abhängt. Wir nennen (10) die homogene, (11) die inhomogene Streugleichung.

Im relativistischen Fall ist  $k^2 = E^2 - m^2$ , und die Gleichungen (10) und (11) gelten unverändert, wenn man  $V(\mathbf{x})$  durch einen Ausdruck  $U(\mathbf{x})$  ersetzt:

$$U = 2EV - V^2 \quad (\text{Klein-Gordon-Gleichung}),$$

$$U = 2EV - V^2 - i\alpha_k \frac{\partial V}{\partial x_k} \quad (\text{Dirac-Gleichung}).$$

Im zweiten Fall ist  $U$  eine  $4 \times 4$ -Matrix, die  $\alpha_k$  sind die Diracschen Matrizen<sup>15)</sup>. Das Folgende gilt im wesentlichen unverändert auch im relativistischen Fall, wenn man nur  $U(\mathbf{x})$  den Bedingungen unterwirft, die wir für  $V(\mathbf{x})$  stellen.



### 3. Diskussion der Streugleichung

Für die Zwecke dieses Abschnittes genügen die folgenden Voraussetzungen:

$V(\mathbf{x})$  soll messbar sein und majorisiert durch eine Funktion  $F(\mathbf{x})$ , für welche  $x F(x)$  im Intervall  $0 < x < \infty$  summierbar ist. (14)

Für alle  $\psi \in C$  und alle  $k$  in  $\text{Im } k \geq 0$  gilt dann die Ungleichung (9), oder, in der Schreibweise (12):

$$\|GV\psi\| < \|\psi\| \int_0^\infty x F(x) dx.$$

Das bedeutet, dass der Operator  $GV$  beschränkt ist: er besitzt eine endliche Norm im Sinne von

$$|GV| = \sup_{\|\psi\|=1} \|GV\psi\|, \quad (15)$$

und es gilt

$$|GV(k)| < \int_0^\infty x F(x) dx \quad (16)$$

für alle  $k$  in  $\text{Im } k \geq 0$ . Wenn die (dimensionslose) rechte Seite von (16) kleiner ist als 1, so ist die inhomogene Gleichung (11) für alle  $\psi_0 \in C$  durch Iteration lösbar, während die homogene Gleichung (10) nur die triviale Lösung besitzen kann. In der Sprache der Wellenmechanik heisst das, dass die Bornsche Reihe für alle Energien konvergiert und dass es keine gebundenen Zustände gibt.

Der Operator  $GV$  ist aber nicht nur beschränkt, sondern sogar vollstetig<sup>2)</sup> für alle  $k$  in  $\text{Im } k \geq 0$ . Das bedeutet, dass  $GV$  jede beschränkte Menge von  $C$  in eine kompakte Menge abbildet. Wir verschieben den Beweis auf später und ziehen zuerst einige Folgerungen:

Für jede Funktionalgleichung der Art (13) in einem Normierten Vektorraum gilt, falls der Operator  $GV$  vollstetig ist, die Fredholmsche Alternative<sup>3)</sup>:

- Entweder existiert die Resolvente  $R = (1 - GV)^{-1}$ ,  $|R| < \infty$ ,
  - oder die homogene Gleichung (12) besitzt eine nichttriviale Lösung.
- (17)

Entsprechend zerfällt die Halbebene  $\text{Im } k \geq 0$  in zwei komplementäre Teile: in die Resolventenmenge, welche diejenigen  $k$ -Werte umfasst, für die die erste Alternative zutrifft, und in das Spektrum, das aus den  $k$ -Eigenwerten des Operators  $GV$  besteht. Die Fredholmsche Alternative

weist einen Weg, auf dem man Existenz und Eindeutigkeit der Lösung von (13) beweisen kann: Man hat nur zu zeigen, dass das Spektrum keine reellen Punkte enthält.

Den Beweis der Vollstetigkeit führen wir zuerst für die folgenden speziellen Potentiale:

$$\begin{aligned} |V(x)| &< M, \\ V(x) &\equiv 0 \quad \text{für } x > R. \end{aligned} \quad (18)$$

Wir haben zu zeigen, dass die Menge

$$E = \{\varphi \mid \varphi = GV \psi, \|\psi\| < 1\}$$

kompakt ist. Hinreichend dafür sind die folgenden Bedingungen<sup>4)</sup>: Alle  $\varphi(\mathbf{x}) \in E$  sollen (a) gleich beschränkt, (b) gleichgradig stetig und (c) gleich majorisiert sein durch eine Funktion  $f(x)$ , für welche

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = 0.$$

(a) ist trivialerweise erfüllt, da  $GV$  beschränkt ist. (c) ergibt sich, wenn man in (8)  $\min(x^{-1}, y^{-1})$  durch  $x^{-1}$  abschätzt, es folgt dann:

$$|\varphi(\mathbf{x})| < \frac{M R^3}{3x} \equiv f(x).$$

Zum Beweis von (b) benützen wir den Hilfssatz (20a). Danach sind alle  $\varphi(\mathbf{x}) \in E$  stetig differenzierbar, und ihre Ableitungen dürfen durch Differentiation unter dem Integral gebildet werden. So findet man, dass für alle  $\varphi \in E$  und alle  $\mathbf{x}$  eine Ungleichung der folgenden Art gilt:

$$\left| \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right| < (1 + |k|) N.$$

$N$  ist eine Konstante, die nur von  $M$  und  $R$  abhängt. Das ist aber weit mehr als nur gleichgradige Stetigkeit. Für Potentiale der Art (18) ist damit die Vollstetigkeit von  $GV$  bewiesen.

Nun benützen wir die Tatsache, dass der Grenzwert einer (bezüglich der Norm) konvergenten Folge vollstetiger Operatoren wieder vollstetig ist. Zu einem gegebenen Potential,  $V$ , das den am Anfang dieses Abschnitts gestellten Voraussetzungen genügt, bilden wir die Folge  $V_n$  gemäss Appendix II. Nach dem eben bewiesenen ist  $GV_n$  vollstetig. Das gleiche gilt daher für  $GV$ , da ja

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |GV - GV_n| = 0. \quad (19)$$

#### 4. Streugleichung – Schrödingergleichung

Wir wollen beweisen, dass die Lösungen der Streugleichung auch die Schrödingergleichung lösen. Es gilt der folgende Hilfssatz:

$V(\mathbf{x})$  sei eine summierbare Funktion mit den Eigenschaften:  $|V(\mathbf{x})| < M$  und  $V(\mathbf{x}) \equiv 0$  für  $x > R$ .  
Dann ist für jedes  $\psi \in C$

$$\varphi = GV\psi$$

eine stetig differenzierbare Funktion, deren Ableitungen durch Differentiation unter dem Integral gebildet werden dürfen.

Falls  $V(\mathbf{x})$  und  $\psi(\mathbf{x})$  ausserdem noch stetig differenzierbar sind, so ist  $\varphi(\mathbf{x})$  zweimal stetig differenzierbar, und es gilt überall:

$$(\Delta + k^2)\varphi = V\psi.$$

Wir verzichten auf einen Beweis dieses Satzes, da er völlig gleich verläuft wie derjenige eines analogen Satzes der Potentialtheorie<sup>5)</sup>.

Falls  $V(\mathbf{x})$  lediglich den Voraussetzungen (5) und (6) genügt, so können wir die in (19) auftretende Folge  $V_n$  derart wählen, dass die Funktionen  $V_n(\mathbf{x})$  alle Bedingungen des Hilfssatzes (20) erfüllen und überdies gleichmässig gegen  $V(\mathbf{x})$  konvergieren (siehe Appendix II). Es sei nun  $\psi$  eine Lösung der homogenen oder inhomogenen Streugleichung:  $\psi = \psi_0 + GV\psi$ ,  $\psi_0 = 0$  oder  $\psi_0 = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})$ . Wir definieren:

$$\psi_n = \psi_0 + GV_n\psi,$$

$$\phi_n = \psi_0 + GV_n\psi_n.$$

Aus (20a) folgt, dass  $\psi_n$  stetig differenzierbar ist. Somit ist nach (20b)  $\phi_n$  sogar zweimal stetig differenzierbar, und es gilt überall:

$$(\Delta + k^2)\phi_n = V_n\psi_n.$$

Die Folge  $\phi_n$  hat daher die folgenden Eigenschaften:

$$\phi_n \rightarrow \psi, \quad \phi_n \in D_2 \quad \text{und}$$

$$\Delta\phi_n \rightarrow V\psi - k^2\psi.$$

Nach der Definition (4) gehört also  $\psi$  zu  $D$  und es gilt

$$(\Delta + k^2)\psi = V\psi.$$

### 5. Das Verhalten der Lösungen in grosser Entfernung vom Streuzentrum

Soweit nichts anderes bemerkt ist, machen wir über  $V(\mathbf{x})$  nur die Voraussetzung (14). Zuerst betrachten wir wieder ein abbrechendes Potential:

$$V(\mathbf{x}) \equiv 0 \quad \text{für} \quad x > R. \quad (21)$$

$\psi$  sei ein Element von  $C$ . Wir definieren:

$$\varphi(\mathbf{x}) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3y \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} V(\mathbf{y}) \psi(\mathbf{y}), \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \varphi^\infty(\mathbf{x}) &= \frac{e^{ikx}}{x} - \frac{1}{4\pi} \int d^3y e^{-ik'\mathbf{y}} V(\mathbf{y}) \psi(\mathbf{y}) \\ &\equiv \frac{e^{ikx}}{x} f(\vartheta, \varphi), \end{aligned} \quad (23)$$

$$\mathbf{k}' = k \frac{\mathbf{x}}{x}, \quad (\vartheta, \varphi) = \text{Polarwinkel von } \mathbf{x}.$$

Wir wollen die Differenz  $(\varphi - \varphi^\infty)$  abschätzen im Gebiet  $x > R$ . Zu diesem Zweck entwickeln wir  $|\mathbf{x} - \mathbf{y}|$  im Nenner von (22) bis zu Gliedern zweiter, im Exponenten bis zu Gliedern dritter Ordnung in  $\mathbf{y}$ . So ergibt sich:

$$\begin{aligned} A(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &\equiv \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} - \frac{e^{ikx}}{x} e^{-ik'\mathbf{y}}, \\ &= \frac{e^{ikx - ik'\mathbf{y}}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} \left[ e^{\frac{ik}{2\xi} \left( y^2 - \frac{(\mathbf{y}\xi)^2}{\xi^2} \right)} - 1 + \frac{\mathbf{y}\eta}{x\eta} \right]. \end{aligned}$$

Dabei bedeuten  $\xi$  und  $\eta$  Mittelwerte von  $\mathbf{x} - \mathbf{y}$  aus dem Bereich  $y \leq R$ . Es ist

$$0 \leq y^2 - \frac{(\mathbf{y}\xi)^2}{\xi^2} \leq y^2 \leq R^2,$$

$$|e^z - 1| \leq |z| \quad \text{für} \quad \operatorname{Re} z \leq 0.$$

Somit gilt für  $\alpha \equiv \operatorname{Im} k \geq 0$ :

$$\begin{aligned} |A(\mathbf{x}, \mathbf{y})| &\leq \frac{e^{-\alpha(x-R)}}{x-R} \left( \frac{|k|R^2}{2(x-R)} + \frac{R}{x} \right), \\ &\leq \frac{e^{-\alpha(x-R)}}{2(x-R)^2} (|k|R^2 + 2R). \end{aligned}$$

Für die Differenz  $(\varphi - \varphi^\infty)$  findet man damit die folgende Ungleichung:

$$|\varphi(\mathbf{x}) - \varphi^\infty(\mathbf{x})| \leq \frac{e^{-\alpha(x-R)}}{2(x-R)^2} (|k| R^2 + 2R) \frac{1}{4\pi} \int d^3y F(y) |\psi(\mathbf{y})|. \quad (24)$$

(für alle  $x > R$  und  $\alpha \equiv \text{Im } k \geq 0$ )

Eine zweite Ungleichung betrifft die erste radiale Ableitung von  $\varphi(\mathbf{x})$ . Für  $x > R$  darf man  $\varphi$  unter dem Integral differenzieren, und es ergibt sich in gleicher Weise:

$$\left| \frac{\partial \varphi}{\partial x} - i k \varphi \right| \leq \frac{e^{-\alpha(x-R)}}{(x-R)^2} (2|k|R + 1) \frac{1}{4\pi} \int d^3y F(y) |\psi(\mathbf{y})|. \quad (25)$$

(für alle  $x > R$  und  $\alpha \equiv \text{Im } k \geq 0$ )

Wir lassen nun die Voraussetzung (21) fallen und untersuchen zuerst das asymptotische Verhalten der Lösungen der inhomogenen Streugleichung für reelle  $k$ . Zusätzlich zu (14) verlangen wir:

$$\int_0^\infty x^2 F(x) dx < \infty. \quad (26)$$

Dann existiert  $\varphi^\infty(\mathbf{x})$ . Wir führen ein  $R$  ein, das in einer später präzisierten Weise so von  $x$  abhängen soll, dass stets  $R(x) < x$ .  $V(\mathbf{y})$  zerlegen wir in ein abbrechendes Potential  $V_R(\mathbf{y})$  und einen Rest  $\tilde{V}(\mathbf{y})$ :

$$V_R(\mathbf{y}) = \begin{cases} V(\mathbf{y}) & \text{für } y < R \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases},$$

$$\tilde{V}(\mathbf{y}) = V(\mathbf{y}) - V_R(\mathbf{y}). \quad (27)$$

Wenn man diese Zerlegung in (22) und (23) einsetzt, so zerfallen auch  $\varphi$  und  $\varphi^\infty$  in zwei Terme:

$$\varphi = \varphi_R + \tilde{\varphi},$$

$$\varphi^\infty = \varphi_R^\infty + \tilde{\varphi}^\infty.$$

Es gilt:

$$|\tilde{\varphi}(\mathbf{x})| < \frac{\|\psi\|}{x} \int_{R(x)}^\infty y^2 F(y) dy \quad (\text{s. 8}), \quad (28)$$

$$|\tilde{\varphi}^\infty(\mathbf{x})| < \frac{\|\psi\|}{x} \int_{R(x)}^\infty y^2 F(y) dy \quad (\text{s. 23}), \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} x |\varphi - \varphi^\infty| &\leq \lim_{x \rightarrow \infty} x |\varphi_R - \varphi_R^\infty|, \\ &+ \lim_{x \rightarrow \infty} x |\tilde{\varphi}|, \\ &+ \lim_{x \rightarrow \infty} x |\tilde{\varphi}^\infty|. \end{aligned}$$

Für den ersten Term gilt die Ungleichung (24), das darin auftretende Integral ist für alle  $R$  kleiner als

$$\|\psi\| \int_0^\infty y^2 F(y) dy.$$

Aus (24), (28) und (29) folgt daher, dass

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x |\varphi(x) - \varphi^\infty(x)| = 0, \quad (30)$$

falls man  $R(x)$  so wählen kann, dass

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} R(x) &= \infty, \\ \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x R^2(x)}{(x - R)^2} &= 0. \end{aligned}$$

Das ist aber möglich, wie das Beispiel  $R(x) = x^{1/3}$  zeigt.

Auf gleiche Weise kann man verfahren mit der radialen Ableitung von  $\varphi(\mathbf{x})$ . Unter der zusätzlichen Voraussetzung

$$\lim_{y \rightarrow \infty} y^2 F(y) = 0 \quad (31)$$

findet man:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x \left| \frac{\partial \varphi}{\partial x} - i k \varphi^\infty \right| = 0. \quad (32)$$

Wir wollen schliesslich noch das Verhalten der Lösungen der homogenen Streugleichung untersuchen für alle  $k$  in  $\text{Im } k \geq 0$ . Vorläufig setzen wir dabei über  $V(\mathbf{x})$  nur (14) voraus. Zuerst beweisen wir einen Hilfssatz:

Alle  $\psi \in C$ , die eine Abschätzung der Art (33a)

$$|\psi(\mathbf{x})| < A \frac{e^{-\alpha x}}{x} \quad (\alpha = \text{Im } k)$$

erlauben, bilden einen linearen Teilraum  $T$  von  $C$ , der durch  $GV$  in sich abgebildet wird.



Alle Lösungen der homogenen Streugleichung liegen in  $T$ . (33b)

Beweis: Es sei  $\varphi = GV \psi$ ,  $\psi \in T$ . Unter Benutzung von (8) folgt:

$$\begin{aligned} |\varphi(\mathbf{x})| &< \frac{A}{4\pi} \int d^3y \frac{e^{-\alpha|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} F(y) \frac{e^{-\alpha y}}{y}, \\ &< e^{-\alpha x} A \int_0^\infty dy y F(y) \frac{1}{4\pi} \int \frac{d\Omega}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}, \\ &< \frac{e^{-\alpha x}}{x} A \int_0^\infty y F(y) dy. \end{aligned}$$

Damit ist (33a) bewiesen.

Zum Beweis von (33b) betrachten wir eine Lösung der homogenen Gleichung  $\psi = GV \psi$ .  $V(\mathbf{y})$  zerlegen wir gemäss (27), dann ist

$$\psi = GV_R \psi + G\tilde{V} \psi \equiv \psi_0 + G\tilde{V} \psi. \quad (34)$$

$R$  wählen wir fest und so gross, dass  $|G\tilde{V}| < 1$ . Aus (23) und (24) folgt, dass  $\psi_0$  zu  $T$  gehört, deshalb kann man (34) als Funktionalgleichung sowohl in  $C$  als auch in  $T$  auffassen. In beiden Fällen trifft wegen  $|G\tilde{V}| < 1$  die erste der Alternativen (17) zu, das heisst (34) hat sowohl in  $C$  wie in  $T$  genau eine Lösung, die wegen  $C \in T$  zusammenfallen. Da  $\psi$  eine Lösung ist, folgt  $\psi \in T$ .

Das asymptotische Verhalten von  $\psi(\mathbf{x})$  findet man in derselben Weise wie früher, nur kommt man jetzt dank der Ungleichung (33a) mit schwächeren Voraussetzungen über  $V(\mathbf{x})$  aus. Falls nur (14) gilt, so existiert  $\varphi^\infty(\mathbf{x})$ , und es ist

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x e^{\alpha x} |\varphi(\mathbf{x}) - \varphi^\infty(\mathbf{x})| = 0. \quad (35)$$

Wenn ausserdem noch

$$\lim_{y \rightarrow \infty} y F(y) = 0 \quad (36)$$

ist, so gilt auch:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x e^{\alpha x} \left| \frac{\partial \varphi}{\partial x} - i k \varphi^\infty \right| = 0. \quad (37)$$

## 6. Diskussion des Spektrums

Zuerst untersuchen wir denjenigen Teil des Spektrums, der in  $\text{Im } k > 0$  liegt. Unter den Voraussetzungen (5), (6) und (36) gilt dann:

Die Eigenwerte liegen in einem endlichen Intervall der imaginären  $k$ -Achse, das nach unten durch den Nullpunkt begrenzt ist. Sie können sich in diesem Intervall nirgends häufen ausser vielleicht bei  $k = 0$ . (38a)

Zu jedem Eigenwert gibt es nur endlich viele linear unabhängige Eigenfunktionen. (38b)

Die Eigenfunktionen sind quadratintegrierbar und können daher als gebundene Zustände interpretiert werden. (38c)

Es sei  $\varphi$  eine Eigenfunktion zum Eigenwert  $k_0$ , Im  $k_0 > 0$ , und  $\psi$  eine beliebige Lösung der homogenen oder inhomogenen Streugleichung für ein  $k \neq k_0$ . Dann gilt die Orthogonalitätsrelation: (38d)

$$\int d^3x \varphi^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = 0$$

(b) ist eine direkte Folge der Vollstetigkeit von  $GV^*$  und gilt deshalb auch für reelle  $k$  schon unter der Voraussetzung (14) allein. Im Fall  $\text{Im } k > 0$  sind die Eigenfunktionen Lösungen der Schrödingergleichung, die im Unendlichen samt ihren radialen Ableitungen exponentiell verschwinden. Eine unmittelbare Folge davon ist (c). In bekannter Weise kann man damit auch die Orthogonalitätsrelation (d) beweisen sowie die Tatsache, dass die  $E$ -Eigenwerte reell, die  $k$ -Eigenwerte also rein imaginär sind. Es ist leicht zu zeigen – zum Beispiel mit Hilfe der Approximation (19), dass

$$\lim_{\text{Im } k \rightarrow +\infty} |GV(k)| = 0.$$

Sobald aber  $|GV(k)| < 1$  ist, kann  $k$  nicht mehr Eigenwert sein, daher sind die Imaginärteile der Eigenwerte beschränkt. Dass sich die Eigenwerte in  $\text{Im } k > 0$  nirgends häufen können, ergibt sich aus folgender Überlegung:

Es sei  $k_n$  eine Folge von Eigenwerten, die gegen  $k$  strebt,  $\text{Im } k > 0$ , und  $\varphi_n$  eine Folge zugehöriger Eigenfunktionen, die wir auf  $\|\varphi_n\| = 1$  normieren.  $GV(k)$  ist – wie wir in Appendix III beweisen – eine stetige Funktion von  $k$ , somit ist

$$\begin{aligned} & \lim_{n \rightarrow \infty} \|(GV(k_n) - GV(k)) \varphi_n\| \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \|\varphi_n - GV(k) \varphi_n\| = 0. \end{aligned} \quad (39)$$

Da  $GV(k)$  vollstetig ist, kann man aus den  $\varphi_n$  eine Teilfolge  $\psi_m$  derart auswählen, dass  $GV(k) \psi_m$  gegen eine Funktion  $\psi$  konvergiert. Nach (39) gilt dann:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \|\psi_m - \psi\| = 0 \quad (40)$$

und folglich:

$$\psi = GV(k) \psi, \quad \|\psi\| = 1,$$

das heisst  $k$  ist ebenfalls Eigenwert. Da  $\text{Im } k > 0$  ist, gilt wegen der Orthogonalitätsrelation (38d):

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi d^3x &= \int d^3x \psi^* (\psi - \psi_m) \\ &\leq \|\psi - \psi_m\| \int d^3x |\psi|, \end{aligned}$$

$$\|\psi - \psi_m\| \geq \frac{\int |\psi|^2 d^3x}{\int |\psi| d^3x} > 0,$$

im Widerspruch zu (40). (Es sei darauf hingewiesen, dass das letzte Argument im Fall  $k = 0$  versagt!) Die Eigenwerte können sich somit in  $\text{Im } k > 0$  nirgends häufen, und bei Null auch höchstens dann, wenn Null selber Eigenwert ist.

Für den Fall des Zentralpotentials hat BARGMANN<sup>7)</sup> bewiesen, dass es unter den Voraussetzungen (14) nur endlich viele Eigenwerte gibt. Wir vermuten, dass dasselbe in unserem Fall zutrifft – der obige Beweis lässt aber diese Frage offen.

Wir wenden uns jetzt dem reellen Teil des Spektrums zu. Das Ziel dabei ist natürlich der Beweis, dass ein reelles  $k \neq 0$  nicht Eigenwert sein kann (für  $k = 0$  kann man das nicht erwarten, da es einfache Gegenbeispiele gibt), denn ein solcher Beweis würde die eindeutige Lösbarkeit der inhomogenen Streugleichung sichern. Leider können wir den Beweis nur in zwei speziellen Fällen führen: für abbrechende Potentiale und für Zentralpotentiale<sup>19)</sup>.

Es sei  $\psi = GV \psi$ ,  $k$  reell, und  $V$  genüge den Voraussetzungen (14) und (36). Für jede Kugel  $K_R$  mit Radius  $R$  um 0 gilt einerseits:

$$\int_{\partial K_R} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial n} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial n} \right) d\Omega = \int_{K_R} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*) dV = 0$$

und andererseits nach (23), (35) und (37):

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{\partial K_R} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial n} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial n} \right) d\Omega = 2i k \int d\Omega |f(\vartheta, \varphi)|^2.$$

Da  $f(\vartheta, \varphi)$  stetig ist, folgt, falls  $k \neq 0$ :

$$f(\vartheta, \varphi) \equiv 0. \quad (41)$$

Wenn  $V$  ein abbrechendes Potential ist, so ist  $\psi(x)$  für  $x > R$  eine Ausstrahlungslösung der kräftefreien Wellengleichung, welche wegen (35) und (41) rascher abnimmt als  $1/x$ . Eine solche Lösung verschwindet aber nach einem allgemeinen Satz<sup>8)</sup> für  $x > R$  identisch. Für jede Kugel  $K_r$  mit  $r > R$  wäre dann  $k$  eine Lösung des Eigenwertproblems

$$(\Delta + k^2) \psi = V \psi$$

mit der Randbedingung  $\psi = 0$ . Das ist aber ein Widerspruch, denn man weiss, dass die Eigenwerte dieses Problems mit wachsendem  $r$  monoton abnehmen<sup>9)</sup>.

Den andern Spezialfall, das Zentralpotential, behandeln wir in Abschnitt<sup>8)</sup>.

## 7. Allgemeinerere Potentiale

Wir lassen alle Annahmen über  $V(x)$  fallen ausser den Voraussetzungen (14), die wir für die Diskussion der Streugleichung allein verwendet haben.

Für so allgemeine Potentiale können wir natürlich (1) nicht mehr als Funktionalgleichung in  $C$  auffassen, und der in den Abschnitten (2) und (4) hergestellte Zusammenhang zwischen Streugleichung und Schrödingergleichung geht verloren. Auf diesen Zusammenhang haben wir uns aber gestützt beim Beweis der Orthogonalitätsrelation (38d) und beim Beweis, dass die komplexen  $k$ -Eigenwerte rein imaginär sind. Wir wollen jetzt zeigen, dass diese Resultate – und damit alle Ergebnisse des letzten Abschnitts – auch unter den viel allgemeineren Voraussetzungen (14) bestehen bleiben.

Es sei  $\psi = GV\psi$  eine Lösung der homogenen Streugleichung, Im  $k \equiv \alpha > 0$ . Mit der in Appendix II definierten Folge  $U_n(x)$  bilden wir

$$\psi_n = G U_n \psi,$$

$$\phi_n = G U_n \psi_n.$$

$\psi$  gehört zu  $T$  siehe (33), es folgt daher wie im Beweis von (33a), dass alle Funktionen  $\psi_n(x)$  und  $\phi_n(x)$  gleich majorisiert werden durch eine Funktion

$$A \frac{e^{-\alpha x}}{x}. \quad (42)$$

Wie in Abschnitt (4) zeigt sich, dass  $\phi_n(\mathbf{x})$  zweimal stetig differenzierbar ist, und dass überall gilt:

$$(\Delta + k^2) \phi_n = U_n \psi_n.$$

Daraus folgt:

$$\phi_n^* \Delta \phi_n - \phi_n \Delta \phi_n^* = (E^* - E) \phi_n^* \phi_n + U_n (\psi_n \phi_n^* - \psi_n^* \phi_n).$$

Wenn man beide Seiten dieser Gleichung über den ganzen Raum integriert, so ergibt die linke Seite keinen Beitrag, wie man durch Anwendung des Greenschen Satzes erkennt (dies ist erlaubt, da  $U_n$  alle Voraussetzungen des Abschnitts (5) erfüllt und für  $\phi_n$  und seine radiale Ableitung demzufolge die asymptotischen Formeln (35) und (37) gelten). Es ist also

$$0 = (E^* - E) \int d^3x \phi_n^* \phi_n + \int d^3x U_n (\psi_n \phi_n^* - \psi_n^* \phi_n).$$

Aus  $\psi_n \rightarrow \psi$ ,  $\phi_n \rightarrow \psi$  und (42) folgt nun leicht, dass diese Gleichung im Grenzfall  $n \rightarrow \infty$  übergeht in

$$0 = (E^* - E) \int d^3x \psi^* \psi,$$

woraus sich ergibt, dass  $E$  reell,  $k$  also rein imaginär ist. Auf genau dieselbe Weise beweist man die Orthogonalitätsrelation (38d).

Es lässt sich noch eine weitere Verallgemeinerung angeben, für welche unsere Resultate gültig bleiben:  $V(\mathbf{x})$  kann eine endliche Summe von Potentialen der Art (14) sein. Die Zentralpotentiale, durch welche die einzelnen Summanden majorisiert werden, dürfen dabei verschiedene Zentren besitzen. Der wesentliche Grund dafür ist der, dass eine endliche Summe vollstetiger Operatoren wieder vollstetig ist.

## 8. Das Zentralpotential

Eine zusammenfassende Darstellung zahlreicher Arbeiten über das Zentralpotential findet man bei <sup>11)</sup>. Wir wollen nur so weit darauf eingehen, als es für unsere Zwecke notwendig ist, und auch das nur in Stichworten.

Es sei  $k$  ein Eigenwert der Streugleichung, Im  $k \geq 0$ . Alle zugehörigen Eigenfunktionen bilden einen endlichdimensionalen Unterraum  $U$  von  $C$ . Mit  $\psi(\mathbf{x})$  ist auch  $\psi(D \mathbf{x})$  ein Element von  $U$ , wenn  $D$  irgendeine Drehung bedeutet. Auf diese Weise wird in  $U$  eine endlichdimensionale Dar-

stellung der Drehgruppe erzeugt. Daraus folgt, dass es in  $U$  eine Basis der folgenden Art gibt:

$$\psi_{nem}(\mathbf{x}) = \frac{u_{ne}(x)}{x} Y_e^m(\mathbf{x}). \quad (43)$$

Die  $Y_e^m$  stehen für eine orthonormierte Basis der Kugelfunktionen. Man kann auch die Greensche Funktion in eine Reihe nach Kugelfunktionen mit dem Argument  $\mathbf{y}$  entwickeln, die bezüglich der Winkel für  $y \neq x$  gleichmässig konvergiert<sup>11)</sup>. Wenn man diese Entwicklung und (43) in die Gleichung  $\psi_{nem} = GV \psi_{nem}$  einsetzt, so darf man deshalb die Integration über die Winkel gliedweise ausführen. Man findet als Resultat:

$$\begin{aligned} u_{ne}(x) = & h_e(kx) \frac{1}{i k} \int_0^x dy i_e(ky) V(y) u_{ne}(y) + \\ & + i_e(kx) \frac{1}{i k} \int_x^\infty dy h_e(ky) V(y) u_{ne}(y). \end{aligned} \quad (44)$$

$j_e(z)$  und  $h_e(z)$  sind die mit  $(\pi z/2)^{1/2}$  multiplizierten Besselschen resp. zweiten Hankelfunktionen zum Index  $e + 1/2$ . Es ist wohlbekannt, dass die Gleichung (44) für reelle  $k \neq 0$  unter der Voraussetzung (14) nur die triviale Lösung besitzt<sup>11)</sup>. In der Tat bedeutet (41) in diesem Fall:

$$\int_0^\infty dy i_e(ky) V(y) u_{ne}(y) = 0.$$

Man kann damit das erste Integral in (44) umschreiben in ein Integral über das Intervall  $x < y < \infty$ . (44) wird dann zu einer homogenen Integralgleichung vom Volterraschen Typ; eine solche Gleichung kann aber nur die triviale Lösung besitzen.

## KAPITEL II

### Regularitätseigenschaften der Streuamplitude

Für ein Zentralpotential, das der Voraussetzung

$$\int_0^\infty x |V(x)| dx < \infty$$

genügt, besitzt die inhomogene Streugleichung für jedes reelle  $k \neq 0$  genau eine stetige und beschränkte Lösung  $\psi$ , die sich unter der weiteren Bedingung

$$\int_0^\infty x^2 |V(x)| dx < \infty$$



für grosse  $x$  asymptotisch verhält wie eine ebene Welle plus eine auslaufende Kugelwelle:

$$\psi(\mathbf{x}) \sim e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} + \frac{e^{i\mathbf{k}x}}{x} f(E, \cos \vartheta),$$

$$f(E, \cos \vartheta) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3y e^{-i\mathbf{k}\mathbf{y}} V(\mathbf{y}) \psi(\mathbf{y}),$$

$$\mathbf{k}' = k \frac{\mathbf{x}}{x}; \quad \vartheta = \angle(\mathbf{k}', \mathbf{k}); \quad E = k^2.$$

Wir wollen das analytische Verhalten der Streuamplitude  $f(E, \cos \vartheta)$  als Funktion von  $E$  und  $\cos \vartheta$  oder anderer geeigneter Streuparameter diskutieren. Zu diesem Zweck werden wir im folgenden Abschnitt zuerst das Verhalten von  $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{x})$  als Funktion von  $\mathbf{k}$  untersuchen.

### 1. Die Regularitätseigenschaften der Resolvente

Wir setzen vorläufig nur voraus, dass die Bedingung (14) erfüllt ist. Es gilt:

$$\psi(\mathbf{k}) = R(k) \psi_0(\mathbf{k}). \quad (45)$$

Wenn wir wüssten, dass  $R(k)$  und  $\psi_0(\mathbf{k})$  analytische Funktionen von  $\mathbf{k}$  wären, so könnten wir vielleicht schliessen, dass das gleiche für  $\psi(\mathbf{k})$  zutrifft, denn die rechte Seite von (45) ist eine Art Produkt. Was aber der Begriff «analytisch» hier bedeuten soll, müssen wir zuerst definieren, denn  $R$ ,  $\psi_0$  und  $\psi$  sind ja nicht komplexe Zahlen, sondern Elemente eines Banachschen Raumes\*).

Zu diesem Zweck betrachten wir Funktionen einer komplexen Variablen mit Werten in einem (komplexen) Banachraum. Da wir für die Funktionswerte einen Konvergenzbegriff haben – nämlich die Konvergenz bezüglich der Norm – können wir einen grossen Teil der gewöhnlichen Analysis auf solche Funktionen übertragen. Die Übertragung der Begriffe geschieht einfach dadurch, dass man an Stelle des Absolutbetrages von Funktionswerten deren Norm setzt. So nennen wir zum Beispiel  $f'(z_0)$  die Ableitung von  $f(z)$  an der Stelle  $z_0$ , falls

$$\lim_{z \rightarrow z_0} \left\| \frac{f(z) - f(z_0)}{z - z_0} - f'(z_0) \right\| = 0.$$

Wie zu erwarten ist, bleiben dann viele Sätze der Analysis unverändert gültig. Einige davon übertragen sich in völlig trivialer Weise – wie zum Beispiel die Aussage, wonach jede in einem abgeschlossenen Intervall

\*) Alle beschränkten Operatoren auf einem Banachraum bilden wieder einen Banachraum.

stetige Funktion dort auch gleichmässig stetig ist. In anderen Fällen spielt die Vollständigkeit des Banachraums eine fundamentale Rolle. Als Beispiel betrachten wir den Satz, nach dem jede stetige Funktion integrierbar ist:

Man bildet wie üblich eine Folge  $T_n$  von Einteilungen des Integrationsintervalles, deren Feinheit gegen Null strebt. Da  $f(z)$  gleichmässig stetig ist, erfüllen die Summen

$$S_n = \sum_{T_n} f(\xi_k) (z_k - z_{k-1})$$

das Cauchysche Konvergenzkriterium. Dank der Vollständigkeit des Banachraumes existiert daher der Grenzwert, und er ist auch unabhängig von der speziellen Wahl der  $T_n$  und der  $\xi_k$ .

Weiter soll eine Funktion regulär heissen in einem Gebiet  $G$ , falls sie überall in  $G$  eine Ableitung besitzt. Für solche Funktionen gelten die meisten Sätze der Funktionentheorie: der Cauchysche Integralsatz und seine Umkehrung (Satz von Morera), die Cauchysche Integralformel, die Sätze über die Entwicklung regulärer Funktionen in Potenzreihen, der Satz vom Maximum und der Identitätssatz. Die Analogie hat zum Beispiel dann ein Ende, wenn in den entsprechenden klassischen Sätzen oder Begriffen die Division durch Funktionswerte wesentlich verwendet wird.

Wir beweisen in Appendix III, dass in diesem nun klar definierten Sinn  $GV(k)$  stetig ist in  $k$  in der Halbebene  $\text{Im } k \geq 0$  und regulär in  $k$  für  $\text{Im } k > 0$ . Es folgt dann, dass die Resolvente  $R(k)$  regulär ist in einer Umgebung jedes Punktes (in  $\text{Im } k > 0$ ), in dem sie existiert (siehe Appendix VI). Da wir aber über die Existenz der Resolvente bereits Bescheid wissen, können wir das Ergebnis wie folgt zusammenfassen:

$R(k)$  ist regulär in der Halbebene  $\text{Im } k > 0$  bis auf endlich viele Singularitäten auf der imaginären Achse, die den gebundenen Zuständen entsprechen.

$GV(k)$  ist stetig für  $\text{Im } k \geq 0$ , und  $R(k)$  existiert auch für reelle  $k \neq 0$ . Daher ist  $R(k)$  stetig für  $\text{Im } k \geq 0$  bis auf die oben genannten Singularitäten, zu denen unter Umständen noch der Punkt  $k = 0$  hinzukommt. Das garantiert uns, dass die später diskutierten analytischen Funktionen wirklich Fortsetzungen der Streuamplitude sind.

Für komplexe  $k$  ist  $e^{ikx}$  nicht mehr beschränkt, und der Raum  $C$  wird für die Behandlung der inhomogenen Streugleichung zu eng. Wir betrachten deshalb den Raum  $C'$  aller stetigen Funktionen  $\psi'(\mathbf{x})$ , für welche die folgende Norm endlich ist:

$$\|\psi'\| = \sup_x e^{-\alpha x} |\psi'(\mathbf{x})|.$$

$\alpha$  ist eine feste, positive Zahl, über die wir später verfügen. Die Zuordnung

$$\psi(\mathbf{x}) = e^{-\alpha x} \psi'(\mathbf{x}) \quad (46)$$

vermittelt eine isometrische Abbildung von  $C$  auf  $C'$  und umgekehrt. Wir fassen nun die Streugleichung auf als Funktionalgleichung in  $C'$  und bilden mit (46) die entsprechende Gleichung in  $C$ :

$$\psi(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x} - \alpha x} - \frac{e^{-\alpha x}}{4\pi} \int d^3y \frac{e^{i\mathbf{k}|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} V(y) e^{\alpha y} \psi(\mathbf{y}). \quad (47)$$

Alles Bisherige gilt offenbar auch für diese neue Gleichung, falls wir nur  $V'(y) = V(y) e^{\alpha y}$  derselben Bedingung unterwerfen wie früher  $V(y)$ , falls also

$$\int_0^\infty y e^{\alpha y} |V(y)| dy < \infty.$$

Das ist nun unsere Voraussetzung über  $V(y)$  und  $\alpha$ . Die Resolvente  $R(k)$  von (47) in  $C$  hat wieder die bereits bekannten Regularitäts- und Stetigkeitseigenschaften, und dasselbe gilt dann wegen der Isometrie von (46) für die Resolvente  $R'(k)$  der Streugleichung in  $C'$ .

$$\psi'_0(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$$

ist eine reguläre Funktion von  $k$  mit Werten in  $C'$  im Gebiet  $|\operatorname{Im} \mathbf{k}| < \alpha$ . Daher ist auch

$$\psi'(\mathbf{k}) = R(k) \psi'_0(\mathbf{k}) \quad (48)$$

regulär im Gebiet

$$|\operatorname{Im} \mathbf{k}| < \alpha,$$

$$\operatorname{Im} k > 0, \quad (49)$$

$$k \neq \text{Eigenwert},$$

denn die Ableitung der rechten Seite von (48) etwa nach  $k_1$  darf man nach Produkt- und Kettenregel bilden. Wir setzen:

$$\psi' = \psi'_0 + \psi'_1. \quad (50)$$

Das Ergebnis unserer Untersuchung können wir dann wie folgt zusammenfassen:

$$\begin{aligned} \psi'_1(\mathbf{x}, \mathbf{k}) \text{ ist bei festem } \mathbf{x} \text{ regulär in } \mathbf{k} \text{ im Gebiet (49)} \\ \text{und für jedes feste } \mathbf{k} \text{ aus diesem Gebiet als Funk-} \\ \text{tion von } \mathbf{x} \text{ stetig und beschränkt.} \end{aligned} \quad (51)$$

Die erste Aussage ergibt sich aus der Tatsache, dass die Konvergenz bezüglich  $C'$ -Norm punktweise Konvergenz nach sich zieht. Wenn also  $f(z)$  als Funktion mit Werten in  $C'$  eine Ableitung besitzt, so besitzt  $f(\mathbf{x}, z)$  für jedes  $\mathbf{x}$  eine Ableitung nach  $z$ .

Die zweite Aussage lässt sich aus (47) ablesen. Dort ist  $\psi_1(\mathbf{x}, \mathbf{k})$  das Produkt einer beschränkten Funktion mit  $e^{-\alpha x}$ , also ist auch  $\psi_1'(\mathbf{x}, \mathbf{k})$  noch beschränkt.

## 2. Diskussion der Streuamplitude

An Stelle von  $\cos \vartheta$  führen wir den (halben) Impulsübertrag  $\Delta$  als Parameter ein:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \frac{1}{2} (\mathbf{k}' + \mathbf{k}) = P \mathbf{e} & \mathbf{e} \mathbf{e}' &= 0, \\ \Delta &= \frac{1}{2} (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = \Delta \mathbf{e}' & P^2 &= E - \Delta^2. \end{aligned}$$

Entsprechend zu (50) zerlegen wir die Streuamplitude in die erste Bornsche Näherung und einen Rest:

$$\begin{aligned} f(E, \Delta) &= f_0(\Delta) + f_1(E, \Delta), \\ f_0(\Delta) &= -\frac{1}{4\pi} \int d^3x e^{-2i\Delta x} V(x). \end{aligned}$$

Die erste Bornsche Näherung ist die Fouriertransformierte des Potentials. Sie ist eine gerade Funktion von  $\Delta$  allein, regulär im Streifen

$$|\operatorname{Im} \Delta| < \frac{\alpha}{2}.$$

Um  $f_1(E, \Delta)$  zu diskutieren, üben wir auf die Streugleichung eine Transformation aus, die noch von einem reellen Parameter  $\lambda$  abhängt (mit dem Zweck, den exponentiellen Abfall der Greenschen Funktion möglichst vollständig auszunützen):

$$\psi^\lambda(x) \equiv \psi(x) e^{i\lambda k \mathbf{e} x}.$$

Die transformierte Streugleichung lautet:

$$\begin{aligned} \psi^\lambda &= \psi_0^\lambda + G^\lambda V \psi^\lambda, \\ \psi_0^\lambda(x) &= e^{-i\Delta \mathbf{e}' x + i(p + \lambda k) \mathbf{e} x}, \\ G^\lambda(x, y) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} e^{i k [|\mathbf{x} - \mathbf{y}| + \lambda \mathbf{e}(\mathbf{x} - \mathbf{y})]}. \end{aligned}$$

Alles bisherige überträgt sich unverändert auf diese neue Streugleichung, falls der Realteil des Exponenten in  $G^\lambda(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  nicht positiv ist, falls also

$$-1 \leq \lambda \leq +1.$$

$\psi_0^2(E, \Delta, \mathbf{x})$  ist ein Element des Raumes  $C'$ , falls

$$(\operatorname{Im} \Delta)^2 + [\operatorname{Im} (p + \lambda k)]^2 < \alpha^2, \quad (52)$$

und nach bekannter, schon bei (51) angewandter Schlussweise folgt dann:

$\psi_1^2(E, \Delta, \mathbf{x})$  ist für jedes feste  $\mathbf{x}$  eine analytische Funktion von  $E$  und  $\Delta$  im Gebiet (52), abgesehen von einem Verzweigungspunkt bei  $E = \Delta^2$ , einem Schnitt längs der positiv-reellen  $E$ -Achse und bis auf endlich viele negativ-reelle Singularitäten in  $E$ , die den gebundenen Zuständen entsprechen. Für jedes Paar  $(E, \Delta)$  aus diesem Gebiet ist  $\psi_1^2(E, \Delta, \mathbf{x})$  als Funktion von  $\mathbf{x}$  stetig und beschränkt.

Für  $f_1(E, \Delta)$  ergibt sich die folgende Darstellung:

$$f_1(E, \Delta) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3x e^{-i\Delta \mathbf{e}' \cdot \mathbf{x} - i(p + \lambda k) \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \psi_1^2(E, \Delta, \mathbf{x}).$$

Auf Grund des Vorangegangenen ist ersichtlich, dass (52) auch gerade die Bedingung ist dafür, dass dieses Integral existiert. Der Verzweigungspunkt des Integranden bei  $E = \Delta^2$  überträgt sich nicht auf das Integral, da ein Vorzeichenwechsel von  $(E - \Delta^2)^{1/2}$  durch eine einfache Transformation der Integrationsvariablen wettgemacht werden kann.

Bis auf die schon oft erwähnten Singularitäten, die von der Resolventen  $R(E)$  herrühren, ist also  $f_1(E, \Delta)$  regulär in der folgenden Schar von Gebieten:

$$(\operatorname{Im} \Delta)^2 + [\operatorname{Im} (\sqrt{E - \Delta^2} + \lambda \sqrt{E})]^2 < \alpha^2, \quad (53)$$

$$-1 \leq \lambda \leq +1.$$

Danach muss sicher einmal  $|\operatorname{Im} \Delta| < \alpha$  sein. Es gehören dann alle Paare  $(E, \Delta)$  zu einem Gebiet dieser Schar, für die ausserdem

$$|\operatorname{Im} \sqrt{E - \Delta^2}| \leq |\operatorname{Im} \sqrt{E}|$$

ist, denn dann lässt sich  $\lambda$  im erlaubten Intervall so wählen, dass der zweite Summand in (53) verschwindet. Falls umgekehrt

$$|\operatorname{Im} \sqrt{E - \Delta^2}| > |\operatorname{Im} \sqrt{E}|$$

ist, so nimmt dieser Summand ein Minimum an für  $\lambda = +1$  oder  $\lambda = -1$ , und dieses Minimum beträgt

$$(|\operatorname{Im} \sqrt{E - \Delta^2}| - |\operatorname{Im} \sqrt{E}|)^2.$$

Das Ergebnis lässt sich also auch so formulieren:

$f_1(E, \Delta)$  ist regulär in  $E$  und  $\Delta$  im Gebiet

$$|\operatorname{Im} \Delta| < \alpha \quad (54)$$

$$|\operatorname{Im} \sqrt{E - \Delta^2}| - |\operatorname{Im} \sqrt{E}| < \sqrt{\alpha^2 - (\operatorname{Im} \Delta)^2}$$

bis auf einen Schnitt längs der positiv-reellen  $E$ -Achse und bis auf endlich viele negativ reelle Singularitäten in  $E$ , die den gebundenen Zuständen entsprechen.

Wir wollen zeigen, dass in diesem Gebiet die bisher bekannten Regularitätsgebiete enthalten sind.

a) *Regularität in  $\cos \vartheta$  bei festem reellem  $E > 0$*

Wir führen wieder den Streuwinkel  $\vartheta$  ein:

$$\Delta^2 = \frac{E}{2} (1 - \cos \vartheta). \quad (55)$$

$f_1(E, \Delta)$  ist eine gerade Funktion von  $\Delta$ , und deshalb ist  $f_1(E, \cos \vartheta)$  regulär in  $E$  und  $\cos \vartheta$  in einem (54) entsprechenden Gebiet, das für reelle  $E > 0$  wie folgt charakterisiert ist:

$$(\operatorname{Im} \Delta)^2 + (\operatorname{Im} \sqrt{E - \Delta^2})^2 < \alpha^2,$$

oder, nach (55):

$$\begin{aligned} \left( \operatorname{Im} \sqrt{\frac{1}{2} (1 - \cos \vartheta)} \right)^2 + \left( \operatorname{Im} \sqrt{\frac{1}{2} (1 + \cos \vartheta)} \right)^2 &< \frac{\alpha^2}{E}, \\ \left( \operatorname{Im} \sin \frac{\vartheta}{2} \right)^2 + \left( \operatorname{Im} \cos \frac{\vartheta}{2} \right)^2 &< \frac{\alpha^2}{E}. \end{aligned} \quad (56)$$

Setzt man  $\vartheta = \varphi + \psi$ , so wird

$$\cos \vartheta = \operatorname{Cos} \psi \cos \varphi - i \operatorname{Sin} \psi \sin \varphi.$$

Die Bedingung (56) ist dann nur eine Einschränkung für  $\psi$ , sie lautet:

$$\operatorname{Sin}^2 \frac{\psi}{2} < \frac{\alpha^2}{E}.$$



Für festes  $\psi$  beschreibt  $\cos \vartheta$  als Funktion von  $\varphi$  eine Ellipse mit Brennpunkten  $\pm 1$ . Die Grenzellipse, die das Regularitätsgebiet umschliesst, erhält man für

$$\sin^2 \frac{\psi}{2} = \frac{\alpha^2}{E}.$$

Ihre grosse Halbachse beträgt:

$$\cos \psi = 1 + 2 \sin^2 \frac{\psi}{2} = 1 + \frac{2\alpha^2}{E}.$$

(LEHMANN-Ellipse)

### b) Das Regularitätsgebiet der Dispersionsrelation

Für welche  $\Delta$  darf  $E$  in der ganzen  $E$ -Ebene variieren, ohne (54) zu verletzen? Sicher ist notwendig, dass (54) für  $E = 0$  erfüllt ist, und das bedeutet:

$$|\Delta| < \alpha.$$

Wir wollen zeigen, dass das auch hinreichend ist. Dazu setzen wir  $\Delta = re^{i\varphi}$  und beweisen, dass für alle  $E$

$$|\operatorname{Im} \sqrt{E - \Delta^2}| - |\operatorname{Im} \sqrt{E}| \leq \sqrt{r^2 - (\operatorname{Im} \Delta)^2}.$$

Wir führen einen komplexen Parameter  $\chi$  ein:

$$\sqrt{E - \Delta^2} = i \Delta \cos \chi, \quad \chi = \alpha + i \beta,$$

$$\sqrt{E} = i \Delta \sin \chi,$$

$$\operatorname{Im} \sqrt{E - \Delta^2} = r (\cos \alpha \cos \beta \cos \varphi - \sin \alpha \sin \beta \sin \varphi),$$

$$\operatorname{Im} \sqrt{E} = r (\sin \alpha \cos \beta \cos \varphi - \cos \alpha \sin \beta \sin \varphi).$$

Es bleibt zu verifizieren, dass für alle  $\alpha, \beta$  die folgende Ungleichung gilt:

$$\begin{aligned} & |\cos \alpha \cos \beta \cos \varphi - \sin \alpha \sin \beta \sin \varphi| \leq \\ & \leq |\cos \varphi| + |\sin \alpha \cos \beta \cos \varphi - \cos \alpha \sin \beta \sin \varphi|. \end{aligned}$$

Oder, nach Quadrieren beider Seiten:

$$\cos^2 \beta \cos^2 \varphi - \sin^2 \beta \sin^2 \varphi \leq \cos^2 \varphi + 2 |\cdots|.$$

Diese Ungleichung ist offenbar richtig.

$f_1(E, \Delta)$  ist also regulär in  $E$  und  $\Delta$  im direkten Produkt des Kreises  $|\Delta| < \alpha$  mit der ganzen  $E$ -Ebene, abgesehen von einem Schnitt längs der positiv-reellen  $E$ -Achse und bis auf endlich viele negativ-reelle Singularitäten in  $E$ , die von den gebundenen Zuständen herrühren.

### Appendix I: Der $\Delta$ -Operator

Die in (4) verwendeten  $\varphi_n$  genügen dem inhomogenen Mittelwertsatz der Potentialtheorie: Für jede Kugel  $K_R$  (Mittelpunkt  $P$ , Radius  $R$ ) gilt<sup>10)</sup>

$$\varphi_n(P) = \frac{1}{4\pi R^2} \int_{\partial K_R} \varphi_n d\Omega + \int_{K_R} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \Delta \varphi_n dV \quad (\text{I,1})$$

( $\partial K_R$  = Rand von  $K_R$ ,  $r$  = Abstand des Integrationspunktes von  $P$ ). Aus  $\varphi_n \rightarrow \psi$  und  $\Delta \varphi_n \rightarrow \Delta \psi$  folgt, dass diese Gleichung auch für  $\psi$  und  $\Delta \psi$  gilt.

Die Eindeutigkeit der Definition (4) ist bewiesen, wenn wir zeigen, dass aus

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_n \rightarrow 0 \\ \varphi_n \in D_2 \\ \Delta \varphi_n \rightarrow \mu \end{array} \right\} \text{ folgt } \mu \equiv 0.$$

Für  $\mu$  gilt jedenfalls nach (I, 1):

$$\int_{K_R} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \mu dV = 0 \quad (\text{I,2})$$

für jede Kugel  $K_R$ . Wäre  $\mu \not\equiv 0$ , so gäbe es aber eine Kugel  $K_R$  in der  $\mu$  definit wäre, im Widerspruch zu (I, 2).

Es sei  $\psi$  ein Element von  $D$ ,  $G$  eine Kugel vom Radius 1 um irgendeinen Punkt, den wir als Nullpunkt wählen. Wir definieren:

$$\mu(\mathbf{x}) = \begin{cases} \Delta \psi(\mathbf{x}) & \text{für } x < 1 \\ 0 \text{ const.} & \end{cases}$$

Da für  $\psi$  der Mittelwertsatz (I, 1) gilt, ist  $\psi(\mathbf{x})$  für alle  $\mathbf{x}$  mit  $x < 1/2$  darstellbar durch<sup>10)</sup>:

$$\psi(\mathbf{x}) = \int K(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \psi(\mathbf{y}) d^3y + \int H(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \mu(\mathbf{y}) d^3y + \int \frac{\mu(\mathbf{y}) d^3y}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}.$$

$K(\mathbf{x})$  und  $H(\mathbf{x})$  sind bis zu einer beliebig wählbaren Ordnung stetig differenzierbare Funktionen, die nicht von  $\psi$  abhängen, ferner ist  $K(\mathbf{x}) \equiv 0$  für  $x > 1/2$ . Daraus folgt:

Alle  $\psi \in D$  sind stetig differenzierbar und es gibt Konstanten  $A$  und  $B$  unabhängig von  $\psi$  derart, dass

$$\left| \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right| \leq A \|\psi\| + B \|\Delta \psi\|.$$

Folglich approximieren alle zur Definition von  $\Delta \psi$  verwendbaren Folgen  $\varphi_n$  auch die ersten Ableitungen von  $\psi$  gleichmässig. Eine unmittelbare Folge davon ist die, dass der Greensche Satz, der ja für die Funktionen aus  $D_2$  gilt, auch noch gültig ist für die Funktionen aus  $D$ .

## Appendix II: Die approximierenden Potentiale

$V(\mathbf{x})$  soll den Voraussetzungen (14) genügen. Wir definieren:

$$V_n(\mathbf{x}) = \begin{cases} V(\mathbf{x}) & \text{falls } x < R_n \text{ und } |V(\mathbf{x})| < M_n \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Dann ist

$$|GV - GV_n| \leq \int_{R_n}^{\infty} x F(x) dx + \int_{E_n} x F(x) dx$$

wobei  $E_n$  aus denjenigen Punkten  $x$  besteht, für die  $x < R_n$  und  $F(x) > M_n$ . Wir können aber nacheinander  $R_n$  und  $M_n$  so gross wählen, dass beide Integrale kleiner sind als  $1/n$ . Dann ist

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |GV - GV_n| = 0.$$

$V_n(\mathbf{x})$  ist quadratintegrierbar und kann daher mit beliebiger Genauigkeit  $\delta_n$  im quadratischen Mittel approximiert werden durch eine stetig differenzierbare Funktion  $U_n(\mathbf{x})$ , die ebenfalls durch  $M_n$  beschränkt ist und für  $x > R_n$  identisch verschwindet. Es ist dann

$$|GV_n - GU_n| \leq \sup_x \frac{1}{4\pi} \int \frac{d^3 y}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} |V_n(\mathbf{y}) - U_n(\mathbf{y})| \leq (R_n \delta_n)^{1/2},$$

wie man durch Anwendung der Schwarzschen Ungleichung erkennt. Es gilt daher wieder

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |GU_n - GV| = 0$$

falls man nur  $\delta_n$  so wählt, dass  $R_n \delta_n \rightarrow 0$ . Falls  $V(\mathbf{x})$  die Bedingungen (5) erfüllt, so kann man die  $U_n(\mathbf{x})$  so wählen, dass sie gleichmässig gegen  $V(\mathbf{x})$  konvergieren. Zum Beweis kann man sich etwa auf den Weierstrasseschen Approximationssatz stützen.

### Appendix III: Regularität von $GV(\mathbf{k})$

Für  $\text{Im } k \geq 0$ ,  $\text{Im } k' \geq 0$  ist

$$|e^{ikr} - e^{ik'r}| \leq |k - k'| r,$$

also

$$|GV(k) - GV(k')| \leq |k - k'| \int_0^\infty x^2 |V(x)| dx.$$

Zumindest für Potentiale der Art (18) ist daher  $GV(k)$  stetig in  $\text{Im } k \geq 0$ . Da aber die Approximation (19) gleichmässig ist in  $k$ ,  $\text{Im } k \geq 0$ , folgt die Stetigkeit von  $GV(k)$  für alle Potentiale, welche die Voraussetzung (14) erfüllen. Es existiert daher

$$A = \oint GV(k) dk$$

für jeden geschlossenen Weg in  $\text{Im } k \geq 0$ . Wir beweisen, dass  $A$  für jeden solchen Weg verschwindet: Für beliebiges  $\psi \in C$  gilt:

$$\varphi \equiv A \psi = \left( \oint GV(k) dk \right) \psi = \oint GV(k) \psi dk,$$

also

$$\varphi(\mathbf{x}) = -\frac{1}{4\pi} \oint dk \int d^3y \frac{e^{ik(\mathbf{x}-\mathbf{y})}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} V(\mathbf{y}) \psi(\mathbf{y}).$$

Da das zweite Integral absolut und gleichmässig konvergiert für alle  $k$ , darf man die Integrationen vertauschen. Deshalb ist  $\varphi(\mathbf{x}) \equiv 0$  und, da  $\psi$  beliebig war, auch  $A = 0$ . Nach dem Satz von Morera ist daher  $GV(k)$  regulär in  $\text{Im } k > 0$ .

### Appendix VI: Regularität der Resolvente

Wenn  $k_0$  kein Eigenwert der Streugleichung ist, so existiert die Resolvente  $R(k_0)$ , und wegen der Stetigkeit von  $GV(k)$  gibt es um  $k_0$  eine Umgebung  $U$  derart, dass

$$|GV(k) - GV(k_0)| \leq \frac{1}{2|R(k_0)|} \text{ für alle } k \in U.$$

Es sei

$$\begin{aligned} S &= R(k_0) (1 - GV(k)), \\ &= 1 - R(k_0) [GV(k) - GV(k_0)] \\ &= 1 - K. \end{aligned}$$

Für  $k \in U$  ist  $|K| \leq 1/2$ , und  $S^{-1}$  lässt sich daher durch die Neumannsche Reihe darstellen:

$$S^{-1} = 1 + K + K^2 + K^3 + \dots.$$

Da diese Reihe für alle  $k \in U$  absolut und gleichmässig konvergiert, ist

$$R(k) = S^{-1}(k) R(k_0)$$

regulär in  $k$  im Innern von  $U$ .

### Literaturverzeichnis

- <sup>1)</sup> F. RIESZ und B. SZ. NAGY, Vorlesungen über Funktionalanalysis, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1956), Nr. 87.
  - <sup>2)</sup> Siehe <sup>1)</sup>, Nr. 76.
  - <sup>3)</sup> Siehe <sup>1)</sup>, Nr. 89.
  - <sup>4)</sup> R. COURANT und D. HILBERT, Methoden der Mathematischen Physik, Springer, Berlin (1931), Bd. I, Kap. II, § 2.
  - <sup>5)</sup> Siehe <sup>4)</sup>, Bd. II, Kap. IV, § 1.
  - <sup>6)</sup> Siehe <sup>1)</sup>, Nr. 77 und 89.
  - <sup>7)</sup> V. BARGMANN, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 38, 961 (1952).
  - <sup>8)</sup> A. SOMMERFELD, Lehrbuch der theoretischen Physik, Dieterichsche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden (1947), Bd. 6, § 24.
  - <sup>9)</sup> Siehe <sup>4)</sup>, Bd. I, Kap. VI, § 3.
  - <sup>10)</sup> Siehe <sup>4)</sup>, Bd. II, Kap. IV, § 3.
  - <sup>11)</sup> Eine zusammenfassende Darstellung mit vielen Literaturhinweisen findet man bei R. G. NEWTON, Journal of Mathematical Physics 7, 319 (1960).
  - <sup>12)</sup> R. JOST und A. PAIS, Phys. Rev. 82, 840 (1951).
  - <sup>13)</sup> N. N. KHURI, Phys. Rev. 107, 1148 (1957).
  - <sup>14)</sup> R. JOST, Vorlesung über spezielle Probleme der Quantenmechanik, Zürich (1958), unveröffentlicht.
  - <sup>15)</sup> N. N. KHURI und S. B. TREIMANN, Phys. Rev. 109, 198 (1958).
  - <sup>16)</sup> R. BLANKENBECLER, M. L. GOLDBERGER, N. N. KHURI und S. B. TREIMANN, Annals of Physics 10, 62 (1960).
- Andere Methoden verwenden:
- <sup>17)</sup> S. GASIOROWICZ und H. P. NOYES, Nuovo Cim. 10, 1078 (1958).
  - <sup>18)</sup> A. KLEIN, Annals of Physics 7, 440 (1959).

*Nachtrag:*

<sup>19)</sup> T. IKEBE, Arch. for Rat. Mech. and Anal. 5, 1 (1960).

In <sup>19)</sup> findet man eine umfassende Diskussion des wellenmechanischen Streuproblems und ein Verzeichnis der einschlägigen mathematischen Literatur. Unter anderem beweist IKEBE auch die Nichtexistenz positiv-reeller  $E$ -Eigenwerte, allerdings unter Voraussetzungen über das Potential, die von den unsrigen verschieden sind. Ich danke Herrn Prof. J. JAUCH für den Hinweis auf diese Arbeit.



## Quantum Theory in Real Hilbert Space II (Addenda and Errata)

by **E. C. G. Stueckelberg** and **M. Guenin\***  
(Universities of Geneva and Lausanne)

(15. II. 1961)

*Abstract:* A more concise demonstration of the necessity of the thermodynamic signature of the metric  $g^{\mu\nu}$  and of the pseudo-chronous character of  $\check{J}$  (corresponding to  $i = \sqrt{-1}$ ) is given (§ 4 of I<sup>1</sup>). Furthermore, the anti-unitary operator (Annex 3 of I) is wrong. A more concise demonstration in terms of observables is given, showing the perfect correspondence between RHS (Real Hilbert Space) and CHS (Complex Hilbert Space).

A more concise demonstration for the *thermodynamic signature* and the *pseudo-chronous character* of  $\check{J}$  is:

### § 4 bis. The Thermodynamic Signature of $g^{\mu\nu}$ and the Pseudo-Chronous Character of $\mathbf{J} = \check{\mathbf{J}}$

For a *local scalar observable*, we have the identity ( $\alpha \beta \dots = 12 \dots n$ ):

$$'F('x) = F(x) = F(L^{-1} 'x) = O^{-1} F('x) O,$$

$$L \leftarrow O: 'x = L x = \{ 'x'^\alpha = L'^\alpha_\alpha (x^\alpha + L^\alpha) \},$$

$$g'^{\mu\nu} = L'^\mu_\mu L'^\nu_\nu g^{\mu\nu}. \quad (4 \text{ bis. } 1)$$

We form the *bilocal observable*

$$\check{G}(x y) = \check{J} [F(x), F(y)] \quad (4 \text{ bis. } 2)$$

appearing in the UP:

$$\langle \Delta F(x)^2 \rangle_\Psi \langle \Delta F(y)^2 \rangle_\Psi \geq \frac{1}{4} \langle \check{G}(x y) \rangle_\Psi^2. \quad (4 \text{ bis. } 3)$$

---

\*) Supported by the Swiss National Research Fund.

The hypothesis, that an *L*-invariant vacuum state  $\Psi^0$  exists

$$\langle \check{G}(x y) \rangle_{\Psi^0} = \check{f}(x y) = -\check{f}(y x) \quad (4 \text{ bis. } 4)$$

requires that

$$\check{f}('x 'y) = c(L) \check{f}(x y) = c(L) \check{f}(L^{-1} 'x L^{-1} 'y) \quad (4 \text{ bis. } 5)$$

is the same function in every frame, i.e.

$$\check{f}('x 'y) = \check{f}('x 'y) \quad (4 \text{ bis. } 6)$$

because vacuum is a frame-invariant concept.

$c(L)$  is a (real) number, satisfying the representation condition

$$c(L_2) C(L_1) = c(L_2 L_1) . \quad (4 \text{ bis. } 7)$$

From the identity, following from (4 bis. 5) and (4 bis. 6)

$$c(L) \check{f}(L^{-1} 'x L^{-1} 'y) = \check{f}('x 'y) = -\check{f}('y 'x) \quad (4 \text{ bis. } 8)$$

follows, that  $\check{f}(x y)$  is, except for the factor  $c(L)$ , an invariant anti-symmetric function. Such a function exists certainly, if we choose a metric

$$\text{signat} (g^{\alpha\beta}) = \pm (11 \dots 1 - 1) . \quad (4 \text{ bis. } 9)$$

We call  $\{x^i\} = \vec{x} \ (ik \dots d, d = n - 1)$  space and  $x^n = t$  time and define

$$\check{f}(x y) = \text{sig} (x^n - y^n) \cdot f((x - y)^2) = -\check{f}(y x) \quad (4 \text{ bis. } 10)$$

$$f(z^2) = 0 \quad \text{for} \quad z = x - y = \text{spatial.}$$

We have therefore

$$\begin{aligned} c(L) \check{f}(L^{-1} 'x L^{-1} 'y) &= c(L) \text{sig} (L^{-1 n} ('x'^n - 'y'^n)) \cdot f(('x - 'y)^2) \\ &= c(L) \text{sig}(L'^n_n) \cdot \text{sig} ('x'^n - 'y'^n) \cdot f(('x - 'y)^2) \\ &= c(L) \text{sig}(L'^n_n) \cdot \check{f}('x 'y) \equiv \check{f}('x 'y) , \end{aligned} \quad (4 \text{ bis. } 11)$$

i.e.

$$c(L) = \text{sig}(L'^n_n) . \quad (4 \text{ bis. } 12)$$

This means, that  $\check{f}(x y)$  is a pseudo-chronous number, characterising the vacuum. Therefore  $\check{G}(x y)$  must be a pseudochronous observable i.e.

$$\begin{aligned}
{}^{\circ}\check{G}({}'x {}'y) &= \text{sig}(L'^n_n) \check{G}(x y) = \text{sig}(L'^n_n) \check{G}(L^{-1} {}'x L^{-1} {}'y) = \\
&= O^{-1} \check{G}({}'x {}'y) O = (O^{-1} \check{J} O) [O^{-1} F({}'x) O, O^{-1} F({}'y) O] = \\
&= (O^{-1} \check{J} O) [{}'F({}'x), {}'F({}'y)] = (O^{-1} \check{J} O) [F(x), F(y)] = \\
&= (O^{-1} \check{J} O \check{J}^{-1}) \check{J}[F(x), F(y)] = (O^{-1} \check{J} O \check{J}^{-1}) \check{G}(x y)
\end{aligned}
\tag{4 bis. 13}$$

where we have made use of (4 bis. 1). Comparing the second and the last member, we have  $O^{-1} \check{J} O \check{J}^{-1} = \text{sig}(L'^n_n).1$

$$O^{-1} \check{J} O = \text{sig}(L'^n_n) \check{J} \equiv {}'J \tag{4 bis. 14}$$

which is equation (4.14) of I.  $\check{J}$  is thus a *pseudochronous operator*. Writing  $L_{(\text{ochr})} \leftarrow O_{(\text{ochr})}$  and  $L_{(\text{pchr})} \leftarrow O_{(\text{pchr})}$  for *ortho-chronous* ( $\text{sig}(L'^n_n) = +1$ ) and *pseudo-chronous* ( $\text{sig}(L'^n_n) = -1$ ) *Lorentz-transformations*, we have

$$[O_{(\text{ochr})}, \check{J}] = [O_{(\text{ochr})}, \check{J}]_- = 0, \tag{4 bis. 15_-}$$

$$(O_{(\text{pchr})}, \check{J}) = [O_{(\text{pchr})}, \check{J}]_+ = 0. \tag{4 bis. 15_+}$$

We are left to show, that (4 bis. 9) are the only two possible signatures of  $g^{\mu\nu}$ . To show this, let us assume a metric, in which  $z = \{z^\alpha\}$  has  $d = n - r$  *space components* and  $r \leq 1/2 n$  *time components*  $\vec{t} = \{t^a\} = \{z^a\}$  ( $i k \dots = 12 \dots n - r, a b \dots = (n - r + 1) (n - r + 2) \dots n$ ).

We have to build a function  $f(z) = f(\vec{x}, \vec{t})$  which is *invariant* under *homogeneous continuous transformations*  $L_{(\text{cont})}$  (= *proper Lorentz-transformations*) and *changes sign* under *reflections* ( $'x = (PT) x = -x$ ). Thus, we look for a vector  $z_0 = \{z_0^\alpha\}$ , which changes sign under the transformation  $L = PT$  but does not change sign under any continuous transformation. If  $r > 1$ , it is evident, at least for *space-like* and *time-like vectors*  $z$ , that no such vector  $z_0$  exists, because every vector  $z = (\vec{t}, \vec{z})$  can be transformed into  $-z$  by rotations in  $\vec{z}$ -space and  $\vec{t}$ -space. For null-vectors ( $g_{\alpha\beta} z^\alpha z^\beta = 0$ ) we use the theorem<sup>2)</sup>, that in  $n$  dimensional space time with  $r \leq 1/2 n$ , there exist exactly  $r$  two-by-two orthogonal linearly independent null vectors  $z$ . Therefore, for  $r > 1$ , a rotation of this  $r$ -dimensional 'frame', transforms  $z$  into  $-z$  (for instance  $z$  on the 'frame'). Thus only in the case  $r = 1$ , time-like vectors and null vectors (on the light cone) exist, which change sign under  $L = PT$ .

The text of I is correct, if we write, on page 748, under b):

'We pose...' instead of 'We try, posing...' and leave out, on p. 749, the text following (A-3.20). (A-3.20) is the correct formula, the text following (A-3.20) is erroneous. However, a more logical deduction, using only observables  $F^X = F^{XT} = F^{\alpha\beta\dots}(xy\dots)$  ( $X = \{\alpha\beta\dots xy\dots\}$ ) shall be given below in:

### Annex 3 bis. Unitary ( $\widehat{U}$ ) and Anti-Unitary ( $\widehat{V}$ ) Operators in CHS

We rewrite the operator identity of (I 3.9) in RHS

$$F'^X_{a'b} = L'^X_X O_{a'a} F_{a'b} O^T_{b'b}; \quad F^X_{ab} = F^X_{(ab)}. \quad (\text{A-3 bis. 1})$$

For:

#### a) Orthochronous Lorentz Transformations

We decompose the RHS ( $a$ -space) in the direct product of a two-dimensional ( $(r)$  ( $i$ )-space) and a  $\omega_C = (1/2) \omega_R$  dimensional  $p$ -space, using the two-dimensional matrices (in  $(r)$  ( $i$ )-space)

$$1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad j = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A-3 bis. 2})$$

On account of (4 bis. 15<sub>-</sub>), we have ( $O = O_{(\text{ochr})}$ ):

$$\begin{aligned} F'^X_{a'b} &= 1 \times F'^X_{(r)'p'q} + j \times F'^X_{(i)'p'q} \\ &= L'^X_X (1 \times O_{(r)'p'p} + j \times O_{(i)'p'p}) (1 \times F^X_{(r)pq} + j \times F^X_{(i)pq}) \cdot \\ &\quad \cdot (1 \times O^T_{(r)q'q} - j \times O^T_{(i)q'q}), \end{aligned}$$

$$F^X_{(r)pq} = F^X_{(r)(pq)}; \quad F^X_{(i)pq} = F^X_{(i)[pq]} \quad (\text{A-3 bis. 3})$$

formula, which, may be rewritten in CHS, using the correspondence  $\text{RHS} \rightleftharpoons \text{CHS}$ ,  $A \rightleftharpoons \widehat{A}$  given in (I A-2.3)  $\rightleftharpoons$  (I A-2.5) in the form

$$\widehat{F}'^X_{p'q} = L'^X_X \widehat{O}_{p'p} \widehat{F}^X_{pq} \widehat{O}^\dagger_{q'q} = L'^X_X \widehat{U}_{p'p} \widehat{F}^X_{pq} \widehat{U}^\dagger_{q'q} \quad (\text{A-3 bis. 4})$$

with:

$$\widehat{F}^\dagger = \widehat{F} = \widehat{F}^{T*} = \widehat{F}^{*T},$$

$$\widehat{U} = \widehat{O}; \quad \widehat{U}^\dagger \widehat{U} = \widehat{U} \widehat{U}^\dagger = 1; \quad \widehat{U}^\dagger = \widehat{U}^{-1} \quad (\text{A-3 bis. 5})$$

where  $\widehat{A}^*$  is the *complex conjugate operator* ( $(\widehat{A}\widehat{B})^* = \widehat{A}^*\widehat{B}^*$ ) and  $\widehat{A}^\dagger = \widehat{A}^{*T} = \widehat{A}^{T*}$  is the *hermitian conjugate operator* ( $(\widehat{A}\widehat{B})^\dagger = \widehat{B}^\dagger\widehat{A}^\dagger$ ) in CHS. Explicitly written, and omitting the indices  $p, q, \dots = 1, 2, \dots, \omega_C$  referring to a frame in  $\omega_C$ -dimensional CHS, the identity

$$\widehat{F}'^{\alpha'\beta\dots} ('x' 'y \dots) = c(L) L'_{\alpha'}^{\alpha} L'^{\beta}_{\beta} \dots \widehat{U} F^{\alpha\beta\dots} (L^{-1} 'x L^{-1} 'y \dots) \widehat{U}^{-1}$$

holds, with  $c(L) = 1$ ,  $\text{sig}(\det(L'_{i_i}))$  and  $\text{sig}(\det(L'_{\alpha}))$  for *ortho* ( $\widehat{F}$ ), *pseudo-chronous* ( $\check{\widehat{F}}$ ), *pseudochorous* ( $\check{\widehat{F}}$ ) and *pseudo- $\check{\widehat{F}}$*  observables. The *transformed operators* are given by

$$\begin{aligned} \widehat{F}'^{\alpha'\beta\dots} ('x' 'y \dots) &= c(L) L'_{(\text{ochr})\alpha}^{\alpha} L'^{\beta}_{(\text{ochr})\beta} \dots \widehat{F}^{\alpha\beta\dots} (L^{-1} 'x L^{-1} 'y \dots) \\ &= \widehat{U}^{-1} \widehat{F}^{\alpha\beta\dots} ('x' 'y \dots) \widehat{U}. \end{aligned} \quad (\text{A-3 bis. 6})$$

They lead to the identity, for expectation values:

$$\begin{aligned} \langle \widehat{\Psi}, \widehat{F}'^{\alpha\dots} ('x \dots) \widehat{\Psi} \rangle &= c(L) L'_{\alpha}^{\alpha} \dots \langle \widehat{\Psi}, \widehat{F}^{\alpha\dots} (L^{-1} 'x \dots) \widehat{\Psi} \rangle \\ &= \langle \widehat{\Psi}, \widehat{F}'^{\alpha\dots} ('x \dots) \widehat{\Psi} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A-3 bis. 7})$$

with

$$\widehat{\Psi}' = \widehat{U} \Psi; \quad L_{(\text{ochr})} \leftarrow \widehat{U}_{(\text{ochr})}. \quad (\text{A-3 bis. 8})$$

### b) Pseudo-Chronous Lorentz-Transformations

We need an operator

$$K = k \times 1; \quad K^T = K = K^{-1}; \quad K^2 = 1 \quad (\text{A-3 bis. 8})$$

which transformes

$$\check{\check{J}} = K^{-1} \check{J} K = -\check{J}; \quad \check{J} = j \times 1. \quad (\text{A-3 bis. 9}^*)$$

Such an operator can be given in terms of the pseudoquaternions (I A-4.8). We chose, for exemple, the two-dimensional matrix in  $(\nu)$   $(i)$ -space

$$k = k^T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad k^2 = 1, \quad k^T = k, \quad (k, j) = 0. \quad (\text{A-3 bis. 10})$$

\*) In CHS  $K \rightleftharpoons \widehat{K} : \widehat{K} i \widehat{K} = -i$  (A-3 bis 9\*).

The operator  $O_{(\text{pchr})} = O$  can now be given in terms of

$$O = O' K; \quad O^T = O^{-1} = K^T O'^T = K O'^T; \quad [O', \overset{\sim}{J}] = 0, \\ O'^T O' = O' O'^T = 1 \quad (\text{A-3 bis. 11})$$

and the identity (A-3 bis. 1) can be written, using the decomposition

$$F'_{a'b}{}^X = 1 \times F'_{(r)'p'q}{}^X + j \times F'_{(i)'p'q}{}^X \\ = L'^X{}_X (1 \times O'_{(r)'p'p} + j \times O'_{(i)'p'p}) (k \times 1) (1 \times F'_{(r)pq}{}^X + j \times F'_{(i)pq}{}^X) \cdot \\ \cdot (k \times 1) (1 \times O'^T_{(r)q'q} - j \times O'^T_{(i)q'q}) \\ = L'^X{}_X (1 \times O'_{(r)'p'p} + j \times O'_{(i)'p'p}) (1 \times F'_{(r)pq}{}^X - j \times F'_{(i)pq}{}^X) \cdot \\ \cdot (1 \times O'^T_{(r)q'q} - j \times O'^T_{(i)q'q}). \quad (\text{A-3 bis. 12})$$

We have the correspondence  $\text{RHS} \rightleftharpoons \text{CHS}$ .

$$1 \times F'_{(r)pq}{}^X - j \times F'_{(i)pq}{}^X \rightleftharpoons F'_{pq}{}^X - i F'_{pq}{}^X = \widehat{F}^{X*}_{pq}. \quad (\text{A-3 bis. 13})$$

Now, using again the  $\text{RHS} \rightleftharpoons \text{CHS}$  correspondence (I A-2.3)  $\rightleftharpoons$  (I A-2.5), we may write (A-3 bis. 12) in CHS, omitting again the  $p$ -space indices,

$$\widehat{F}'^X = F'^X_{(r)} + i F'^X_{(i)} = L'^X{}_X \widehat{O}' \widehat{F}^{X*} \widehat{O}'^{-1} \\ = L'^X{}_X \widehat{U}' \widehat{F}^{X*} \widehat{U}'^{-1}; \quad \widehat{U}'^{-1} = U'^{\dagger} \quad (\text{A-3 bis. 14})$$

or, explicitly

$$\widehat{F}'^{\alpha'\beta\ldots} ('x' y \ldots) = c(L) L'^{\alpha}{}_{\alpha} L'^{\beta}{}_{\beta} \ldots \widehat{U}' \widehat{F}^{\alpha\beta\ldots*} (L^{-1} 'x L^{-1} 'y \ldots) \widehat{U}'^{-1}. \quad (\text{A-3 bis. 15})$$

The transformed operator is defined by

$$\widehat{F}'^{\alpha\ldots} ('x \ldots) = c(L_{(\text{pchr})}) L'_{(\text{pchr})\alpha}{}^{\alpha} \ldots \widehat{F}^{\alpha\ldots} (L^{-1} 'x \ldots) \\ = \widehat{U}'^{-1*} \widehat{F}^{\alpha\ldots*} ('x \ldots) \widehat{U}'^*. \quad (\text{A-3 bis. 16})$$

The identity for expectation values takes the form

$$\langle \widehat{\Psi}, \widehat{F}'^{\alpha\ldots} ('x \ldots) \widehat{\Psi} \rangle = c(L) L'^{\alpha}{}_{\alpha} \ldots \langle \widehat{\Psi}, \widehat{F}^{\alpha\ldots} (L^{-1} 'x \ldots) \widehat{\Psi} \rangle \\ = \langle \widehat{\Psi}, \widehat{F}^{\alpha\ldots} ('x \ldots) \widehat{\Psi} \rangle. \quad (\text{A-3 bis. 17})$$



Defining the anti-unitary operator  $\widehat{V}$  by

$$\widehat{\Psi} = \widehat{V} \widehat{\Psi} = \widehat{U} \widehat{\Psi}^* \rightarrow {}'\Psi_p = U'_{p p} \Psi_p^*; \quad L_{(\text{pchr})} \leftarrow \widehat{V}, \quad (\text{A-3 bis. 18}^*)$$

we have

$$\begin{aligned} \langle {}'\widehat{\Psi}, \widehat{F}^{\alpha \dots} ({}'x \dots) {}'\Psi \rangle &= c(L) L'^{\alpha}_{\alpha \dots} \langle \widehat{\Psi}, \widehat{F}^{\alpha \dots} (L^{-1} {}'x \dots) \widehat{\Psi} \rangle = \\ &= \widehat{\Psi}_p \widehat{U}'_{p p} T^* \widehat{F}'^{\alpha \dots}_{p' q} ({}'x) \widehat{U}'_{q q} \Psi_q^* = \widehat{\Psi}_q^* \widehat{U}'_{q' q} T \widehat{F}'^{\alpha \dots}_{q' p} ({}'x) \widehat{U}'_{p p} \widehat{\Psi}_p = \\ &= \langle \widehat{\Psi}, \widehat{U}'^{\dagger *} \widehat{F}^{\alpha \dots T} ({}'x) \widehat{U}'^* \widehat{\Psi} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A-3 bis. 19})$$

By definition,  $F^{\alpha \dots} (x \dots)$  is an observable. Therefore it follows, from (A-3 bis. 5), that in (A-3 bis. 19), we have

$$\widehat{F}^{\alpha \dots T} ({}'x \dots) = \widehat{F}^{\alpha \dots *} ({}'x \dots) \quad (\text{A-3 bis. 20})$$

and, from (A-3 bis. 16) ( $\widehat{U}'^{\dagger} = U'^{-1}$ )

$$\widehat{U}'^{\dagger *} \widehat{F}^{\alpha \dots T} ({}'x \dots) \widehat{U}'^* = c(L) L'^{\alpha}_{\alpha \dots} \widehat{F}^{\alpha \dots} (L^{-1} {}'x \dots). \quad (\text{A-3 bis. 21})$$

Thus, formula (A-3 bis. 19) is identical with the second equation (A-3 bis. 17) and with (A-3 bis. 16).

In order to show the physical significance of (A-3 bis. 16) let us consider the '*real*' scalar free field\*\*\*) considered as an observable:

$$w(x) = w^T(x); \quad \widehat{w}(x) = \widehat{w}^{\dagger}(x), \quad (\text{A-3 bis. 22})$$

expanded in plane waves (signat  $(g^{\alpha \beta}) = (11 \dots 1 - 1)$ ).

$$\widehat{w}(x) = (2)^{-1/2} (2\pi)^{-d/2} \int d\sigma(\check{k}) (\check{a}(\check{k}) e^{i(\check{k}, x)} + \check{a}^{\dagger}(\check{k}) e^{-i(\check{k}, x)}),$$

$$\check{k}^2 + M^2 = 0; \quad \check{k}^n > |M|,$$

$$d\sigma(\check{k}) = (\check{k}^n)^{-1} d^d \check{k}; \quad d^d \check{k} = \prod_{i=1}^{i=d} d\check{k}^i, \quad (\text{A-3 bis. 23}^{***})$$

\*)  ${}'\widehat{\Psi} = \widehat{U}' \widehat{K} \Psi = \widehat{U}' \widehat{\Psi}^*$ .

\*\*) '*Field Quantization in Real Hilbert Space*' will be the object of a forthcoming paper in this journal (referred to as III).

\*\*\*)) The surface integral is to be extended over the *positive shell* of the hyperboloid  $\check{k}^2 + M^2 = 0$ .  $\check{k} = \{\check{k}^{\alpha}\}$  is therefore a *pseudochronous vector* (see III).

where, if the sum over plane waves is made denumerable,  $\hat{a}(\vec{k})$  and  $\hat{a}^\dagger(\vec{k})$  are the usual annihilation and creation operators of quanta in a state  $\vec{k}$ . Using (A-3 bis. 16) for the transformation  $L = PT$

$$'x = (PT) x = -x; \quad 'x'^\alpha = -x'^\alpha \quad (\text{A-3 bis. 24})$$

we have (A-3 bis. 16):

$$\begin{aligned} \hat{w}'(x) &= \hat{w}(x) \equiv \hat{w}(-'x) \\ &= (2)^{-1/2} (2\pi)^{-d/2} \int d\sigma(\vec{k}) (\hat{a}(\vec{k}) e^{-i(\vec{k}, 'x)} + \hat{a}^\dagger(\vec{k}) e^{i(\vec{k}, 'x)}) \\ &= \hat{U}'^{-1*} \hat{w}^*(x) \hat{U}'^* \\ &= (2)^{-1/2} (2\pi)^{-d/2} \int d\sigma(\vec{k}) ((\hat{U}'^*{}^{-1} \hat{a}^*(\vec{k}) \hat{U}'^*) e^{-i(\vec{k}, 'x)} + \\ &\quad + \hat{U}'^*{}^{-1} \hat{a}^{\dagger*}(\vec{k}) \hat{U}'^*) e^{i(\vec{k}, 'x)}). \end{aligned} \quad (\text{A-3 bis. 25})$$

Thus, we have

$$\hat{U}'^{-1*} \hat{a}^*(\vec{k}) \hat{U}'^* = \hat{a}(\vec{k}), \quad (\text{A-3 bis. 26})$$

$$\hat{U}'^{-1*} \hat{a}^{\dagger*}(\vec{k}) \hat{U}'^* = \hat{a}^\dagger(\vec{k}). \quad (\text{A-3 bis. 26})$$

As the relations

$$[\hat{a}(\vec{k}), \hat{a}^\dagger(\vec{k}')] = \delta(\vec{k}, \vec{k}'); \quad \delta(\vec{k}, \vec{k}') = \vec{k}^n \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \quad (\text{A-3 bis. 27})$$

$$[\hat{a}(\vec{k}), \hat{a}(\vec{k}')] = 0, \quad (\text{A-3 bis. 28})$$

are invariant, if we go over to the conjugate complex operators, an unitary matrix  $\hat{U}'^*$  exists always, satisfying (A-3 bis. 26). In particular, if the annihilation and creation operators are chosen real,  $\hat{U}'^* = 1$  is the unit operator.

## References

- <sup>1)</sup> E. C. G. STUECKELBERG, *Helv. Phys. Acta* 33, 727 (1960) to be referred to as I.
- <sup>2)</sup> R. JOST and M. GUENIN, unpublished.

## Die Elektronabsorption positiver $\mu$ -Mesonen

von **Viktor Gorgé**

Seminar für theoretische Physik der Universität Bern

(17. III. 1961)

### Einleitung

Im Gegensatz zu den  $\mu^-$ -Mesonen, die in Materie von Protonen absorbiert werden können, gibt es für  $\mu^+$ -Mesonen keinen Prozess, der mit dem freien  $\mu$ -Zerfall konkurrieren könnte. Von den folgenden vier Reaktionen

$$1. \mu^- + p \rightarrow n + \nu$$

$$2. \mu^+ + n \rightarrow p + \bar{\nu}$$

$$3. \mu^+ + e \rightarrow \nu + \bar{\nu}$$

$$4. \mu^+ + e \rightarrow \gamma + \gamma$$

spielt also nur der erste, der  $\mu^-$ -Einfang, eine wesentliche Rolle und vertritt die  $\mu$ -Nukleon-Seite im Puppi-Dreieck der schwachen Wechselwirkungen. Die Reaktion 2. ist eine unmittelbare Folge aus 1. und hat im wesentlichen denselben Wirkungsquerschnitt wie 1. (s. u.), aber es besteht keine Möglichkeit der Absorption am gebundenen System, dem  $\mu$ -mesonischen Atom.

Dagegen bildet das  $\mu$ - $e$ -System einen gebundenen Zustand, das sogenannte Muonium. Das neueste Experiment von HUGHES u. a.<sup>1)</sup> weist die Bildung von Muonium mit Hilfe von polarisierten, in reinem Argon gestoppten  $\mu$ -Mesonen durch Beobachtung der charakteristischen Präzessionsfrequenz des Muoniums im  $1^2S_{1/2}$ -Grundzustand in einem senkrecht zur Polarisationsrichtung angelegten Magnetfeld nach. Depolarisationsmessungen ergaben ferner, dass Muonium zu fast 100% gebildet wird.

Es stellt sich nun die Frage, ob es für das Muonium nicht eine ähnliche Absorptionsreaktion gibt wie für das  $\mu$ -mesonische Atom. Von den beiden  $\mu$ - $e$ -Prozessen 3 und 4 ist die  $2\gamma$ -Reaktion in einem Experiment von YORK u. a.<sup>2)</sup> gesucht worden; YORK gibt als obere Schranke für diese Vernichtungsrate  $2,5 \text{ sec}^{-1}$  an. Die Verbotenheit einer solchen Annihilation hängt aber im wesentlichen von der Existenz des neutrinofreien  $\mu$ -Zerfalls  $\mu \rightarrow e + \gamma$  ab, der wiederum die Identität der Neutrinos voraussetzt

und stark abhängig ist von der Existenz und den elektromagnetischen Eigenschaften eines hypothetischen intermediären Bosons. Über die (nichtbeobachtbare) Vernichtung des  $\mu$ - $e$ -Systems in zwei Neutrinos, die unmittelbar aus dem  $\mu$ -Zerfall folgt, ist dagegen nichts bekannt. Wir zeigen im folgenden, wie ausserordentlich unwahrscheinlich dieser «erlaubte» Prozess im Vergleich zum  $\mu^-$ -Einfang ist.

**Wirkungsquerschnitte für die Prozesse  $\mu^+ + e \rightarrow \nu + \bar{\nu}$   
und  $\mu^- + p \rightarrow n + \bar{\nu}$**

Die universelle  $V$ - $A$ -Fermiwechselwirkung liefert für die reine Leptonreaktion  $\mu^+ + e \rightarrow \nu + \bar{\nu}$  das Matricelement

$$M^{(\mu e)} = \frac{G}{(2\pi)^2} (\bar{u}_\nu(\mathbf{k}_1) (1 - i\gamma_5) \gamma_k u_e(\mathbf{p}_e)) (\bar{u}_\mu(\mathbf{p}_\mu) \gamma_k (1 + i\gamma_5) u_\nu(\mathbf{k}_2))$$

wo  $u_e, u_\mu, u_\nu$  Spinoren bedeuten, die den Diracgleichungen

$$(m_e + \hat{p}_e) u_e(\mathbf{p}_e) = 0,$$

usw. genügen;  $G = g_V^{(\mu)}/\sqrt{2} = -g_A^{(\mu)}/\sqrt{2}$  ( $g_V^{(\mu)}, g_A^{(\mu)}$  = Kopplungskonstanten des  $\mu$ -Zerfalls).

Das effektive Matricelement für den  $\mu^-$ -Einfang an Protonen hat wegen der starken Wechselwirkung der Nukleonen eine kompliziertere Struktur (vgl. GOLDBERGER und TREIMAN<sup>3</sup>), PRIMAKOFF<sup>4</sup>)<sup>5</sup>)

$$M^{(\mu p)} = \frac{1}{(2\pi)^2 \sqrt{2}} \{ [\bar{u}_\nu(\mathbf{k}) (1 - i\gamma_5) \gamma_k \gamma_5 u_\mu(\mathbf{p}_\mu)] \langle p_n | A_k | p_p \rangle + \\ + [\bar{u}_\nu(\mathbf{k}) (1 - i\gamma_5) \gamma_k u_\mu(\mathbf{p}_\mu)] \langle p_n | V_k | p_p \rangle \}$$

$$\text{mit } A_k = g_A \bar{\psi}_n \gamma_n \gamma_k \gamma_5 \psi_p,$$

$$V_k = g_V \bar{\psi}_n \gamma_n \gamma_k \psi_p$$

( $g_V, g_A$  = unrenormalisierte Kopplungskonstanten).

Wären die Zustände  $\langle p_n |$ ,  $\langle p_p |$  nackte Neutron- bzw. Protonzustände, so hätten die Nukleonmatricelemente genau die gleiche Form wie die entsprechenden Leptonmatricelemente. Für physikalische Nukleonen erhält man auf Grund der allgemeinen Invarianzprinzipien der starken Wechselwirkungen folgende allgemeine Form der Matricelemente:

$$\langle p_n | A_k | p_p \rangle = \bar{u}_n(\mathbf{p}_n) [a \gamma_k \gamma_5 - b (\hat{p}_p - \hat{p}_n)_k \gamma_5] u_p(\mathbf{p}_p),$$

$$\langle p_n | V_k | p_p \rangle = \bar{u}_n(\mathbf{p}_n) [c \gamma_k - d \sigma_{kl} (\hat{p}_p - \hat{p}_n)_l] u_p(\mathbf{p}_p).$$

Die «Konstanten»  $a, b, c$  und  $d$  sind Funktionen des Nukleonimpulstransfers  $(\hat{p}_p - \hat{p}_n)^2$  und entsprechen beim Nullwert des Argumentes den

entsprechenden Konstanten des  $\beta$ -Zerfalls:  $a(0) = g_A^{(\beta)}$ ,  $c(0) = g_V^{(\beta)}$  und  $b(0) \approx d(0) \approx 0$ . Bei dem beträchtlichen Impulstransfer des  $\mu^-$ -Einfanges,  $(p_p - p_n)^2 \approx m_\mu^2$ , sind jedoch gewisse Änderungen zu erwarten<sup>3</sup>). Im folgenden werden nur die Konstanten des  $\beta$ -Zerfalls benutzt.

Für den  $e\mu$ -Prozess wurde ferner die Existenz eines intermediären geladenen Vektorbosons  $B$  in Betracht gezogen (siehe LEE und YANG<sup>6</sup>)<sup>7</sup>). Das entsprechende Matrixelement hat die Form:

$$M^{(\mu e, B)} = [f^2/(2\pi)^2] [1/(m_B^2 - (p_e - k_1)^2)] \{ (\bar{u}_\nu (1 - i\gamma_5) \gamma_k u_e) \times \\ \times (\bar{u}_\mu \gamma_k (1 + i\gamma_5) u_\nu) - [1/m_B^2] (\bar{u}_\nu (1 - i\gamma_5) \gamma_k (p_e - k_1)_k u_e) \times \\ \times (\bar{u}_\mu \gamma_l (p_e - k_1)_l (1 + i\gamma_5) u_\nu) \}$$

wo  $f^2 = m_B^2 G$  gesetzt werden muss.

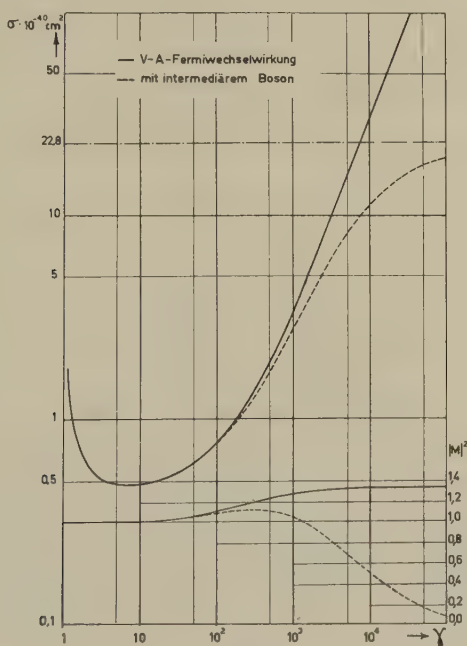


Fig. 1

Wirkungsquerschnitt für den Prozess  $e^- + \mu^+ \rightarrow \nu + \bar{\nu}$

Der Wirkungsquerschnitt ist gegen die kinematische Variable des Ruhesystems  $\gamma = E_\mu/m_\mu$  bzw.  $E_e/m_e$  aufgetragen. Die unteren Kurven zeigen den Verlauf des Matrixelementes  $|M|^2$ . Die gestrichelten Kurven sind für eine Wechselwirkung mit intermediärem Boson von der (minimalen)  $K$ -Mesonenmasse gerechnet; dieser Wirkungsquerschnitt erreicht einen asymptotischen Wert  $\sigma_{\text{asympt.}} = G^2 m_B^2/\pi \approx 22,8 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^2$ .

Die totalen Wirkungsquerschnitte bei gemittelten Spinzuständen sind in Figur 1 und 2 dargestellt. Sie liegen für die  $\mu^-p$ -Reaktion im wesentlichen in der gleichen Größenordnung wie für die  $\mu^+e$ -Reaktion; der Unterschied ist vor allem durch die verschiedene Kinematik der beiden Prozesse und durch Renormalisationseffekte an der Axialvektorkopplungskonstanten in der  $\mu p$ -Wechselwirkung bedingt.

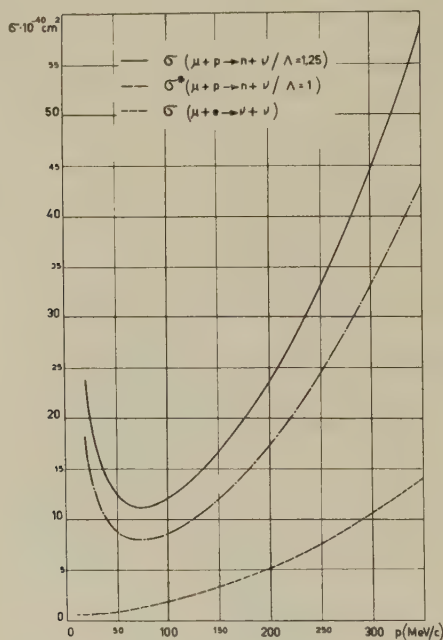


Fig. 2

Wirkungsquerschnitte für die Prozesse  $\mu + p \rightarrow n + \nu$  und  $\mu + e \rightarrow \nu + \nu$ . Die Wirkungsquerschnitte sind gegen den Impuls im Schwerpunktsystem aufgetragen. Als numerische Werte für die Kopplungskonstanten wurde verwendet:

$$\sqrt{2} G = g_V^{(\beta)} \approx g_V^{(\mu)} = 1,41 \cdot 10^{-49} \text{ erg cm}^3, \Lambda = -g_A^{(\beta)} / g_V^{(\beta)} \approx 1,25.$$

### Vergleich der Absorptionsraten am gebundenen System

Die Absorptionsraten im Muonium und im  $\mu$ -mesonischen  $H$ -Atom sind jedoch wegen des verschiedenen Volumens der beiden Systeme wesentlich verschieden. Die Absorptionsrate  $R$  erhält man aus den nichtrelativistischen Grenzwerten der Wirkungsquerschnitte im Ruhesystem des  $\mu^+$  bzw. des Protons (proportional  $1/v_e$  bzw.  $1/v_\mu$ ):



$$\sigma_{(\mu e)} = [G^2/2\pi v_e] (m_e + m_\mu)^2,$$

$$\sigma_{(\mu p)} \approx [G^2 m_\mu^2/4\pi v_\mu] [(m_\mu + 2m_p)/(m_\mu + m_p)]^2 \times \\ \times [1/(1 + v_n)] [1 + 3A^2 + v_n(1 + A)^2], \quad A = -g_A^{(\beta)}/g_V^{(\beta)},$$

$v_e, v_\mu, v_n$  = Geschwindigkeiten von Elektron,  $\mu$ -Meson und Neutron

und der Annahme, dass sich das System im Grundzustand befindet und gleiche Besetzung der Spinzustände hat (eine Annahme, die nur teilweise gerechtfertigt ist und die gerade für das in mancher Hinsicht entscheidende Experiment des  $\mu^-$ -Einfangs in flüssigem Wasserstoff nicht gemacht werden kann<sup>8)</sup>):

$$R = \sigma_{e,\mu} v_{e,\mu}$$

wo  $\varrho_{e,\mu} = |\psi_{e,\mu}(0)|^2$  und  $\psi_{e,\mu}(r)$  die Wellenfunktion des Elektrons bzw. des  $\mu$ -Mesons im Grundzustand bedeutet.

Beide Absorptionsraten sind stark spinabhängig; das  $\mu$ - $e$ -System kann sich wegen der eindeutigen longitudinalen Polarisation der Neutrinos nur im Tripletzustand vernichten.

Unter der obigen Annahme erhalten wir die folgenden Absorptionsraten:

$$R_{\text{Muonium}} \approx \sigma_{(\mu e)} v_e [1/\pi a_0^3] = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$$

und

$$R_{H\mu} \approx \sigma_{(\mu p)} v_\mu \frac{(m_\mu/m_e)^3}{\pi a_0^3} \cdot \frac{1}{(1 + (m_\mu/m_p))^3} = 188 \text{ sec}^{-1} \quad *)$$

$a_0$  = Bohrscher Radius des  $H$ -Atoms; die Schwerpunktsbewegung ist nur im  $\mu$ - $p$ -System berücksichtigt.

Die Rate der Neutrinovariante der Vernichtung von Muonium liegt also weit unter der experimentellen oberen Schranke für die  $2\gamma$ -Vernichtung; der freie Zerfall des  $\mu^+$  ist  $10^{11}$ mal wahrscheinlicher als der  $(\mu^+ + e \rightarrow \nu + \bar{\nu})$ -Prozess.

Für die Anregung zu dieser Arbeit danke ich vor allem Herrn Prof. Dr. W. THIRRING. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. W. LINDT für viele wertvolle Diskussionen und Herrn Prof. Dr. A. MERCIER für seine freundliche Unterstützung am Seminar für theoretische Physik der Universität Bern. Der Kommission für Atomwissenschaft des Schweiz. Nationalfonds danke ich für finanzielle Unterstützung.

\*) Bei Berücksichtigung der induzierten Terme der Wechselwirkung, das heisst der Konstanten  $b$  und  $d$ , und der dem grösseren Impulstransfer angepassten Konstanten  $a$  und  $c$  reduziert sich die Absorptionsrate auf den gewöhnlich zitierten Wert<sup>5)</sup>:  $R_{H\mu} = 169 \text{ sec}^{-1}$ .

**Literaturverzeichnis**

- 1) V. W. HUGHES *et al.*, Phys. Rev. Lett. *5*, 63 (1960).
- 2) A. YORK *et al.*, Phys. Rev. Lett. *3*, 288 (1959).
- 3) M. L. GOLDBERGER und S. B. TREIMAN, Phys. Rev. *111*, 355 (1958).
- 4) A. FUJII und H. PRIMAKOFF, Nuovo Cim. *12*, 327 (1959).
- 5) H. PRIMAKOFF, Rev. Mod. Phys. *31*, 802 (1959).
- 6) T. D. LEE und C. N. YANG, Phys. Rev. *108*, 1611 (1957).
- 7) T. D. LEE und C. N. YANG, Phys. Rev. Lett. *4*, 307 (1960).
- 8) S. WEINBERG, Phys. Rev. Lett. *4*, 575 (1960).

# Untersuchungen über die Selbstdiffusion von Germanium

von **H. Widmer** und **G. R. Gunther-Mohr**

IBM Watson Research Laboratory at Columbia University,  
612 West 115th Street, New York 25, New York, USA

(23. III. 1961)

*Zusammenfassung.* Die Geschwindigkeit der Diffusion von radioaktivem  $\text{Ge}^{71}$  in Germaniumeinkristallen wurde nach den Absorptionsverfahren von STEIGMAN und GRUZIN gemessen. Beide Verfahren ergeben übereinstimmende Resultate. Für den Temperaturbereich von  $731^\circ\text{C}$  bis  $916^\circ\text{C}$  lässt sich der Diffusionskoeffizient in der Form

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{\Delta H_D}{R T} \right)$$

darstellen. Für das Steigmansche Verfahren ist

$$D_0 = 44 \pm 41 \text{ cm}^2/\text{sec und}$$

$$\Delta H_D = 72,5 \pm 2,9 \text{ kcal/Mol.}$$

Für das Gruzinsche Verfahren ist

$$D_0 = 10,8 \pm 2,4 \text{ cm}^2/\text{sec und}$$

$$\Delta H_D = 69,4 \pm 0,4 \text{ kcal/Mol.}$$

In einer Messung an polykristallinen Proben bei  $764^\circ\text{C}$  wurde kein Beitrag der Korngrenzendiffusion gefunden.

*Summary.* The rate of diffusion of radioactive  $\text{Ge}^{71}$  in germanium single crystals has been measured. Two absorption techniques, that of Steigman and that of Gruzin were used. The results obtained by both techniques are in good agreement. In the temperature range of  $731^\circ\text{C}$  to  $916^\circ\text{C}$  the diffusion coefficient is represented by

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{\Delta H_D}{R T} \right).$$

By means of the Steigman technique the values

$$D_0 = 44 \pm 41 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\Delta H_D = 72.5 \pm 2.9 \text{ kcal/mole}$$

were found. The corresponding values obtained by the Gruzin technique are

$$D_0 = 10.8 \pm 2.4 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\Delta H_D = 69.4 \pm 0.4 \text{ kcal/mole.}$$

In a separate measurement on polycrystalline specimens at  $764^\circ\text{C}$  no contribution of grain boundry diffusion has been found.

## A. EINLEITUNG

### 1. Allgemeine Betrachtungen

In den letzten Jahren haben die systematischen Untersuchungen über Diffusion, das heisst die Atomwanderung, in Festkörpern ständig an Zahl und an Bedeutung zugenommen<sup>1)</sup>. Dieses erhöhte Interesse hat zwei Gründe: Erstens werden in der Technik viele Verfahren verwendet, denen Diffusionsvorgänge zugrunde liegen. Eine genaue Kenntnis dieser Vorgänge ermöglicht es, diese industriellen Prozesse in der gewünschten Richtung zu steuern. Zweitens ist das Studium der Atomwanderung eine der direktesten Methoden in der Festkörperphysik zur Erforschung der Realstruktur von Kristallen, insbesondere «nulldimensionaler» Gitterfehler.

Es gibt zahlreiche experimentelle Methoden zur Erforschung von Diffusionsvorgängen. Eine besondere Stellung nehmen diejenigen ein, bei denen radioaktive Isotope (Radioindikatoren) verwendet werden. Es ist damit möglich, die Atomwanderung in Systemen mit völlig homogener chemischer Konzentration zu verfolgen. Diese sogenannten Selbstdiffusionsmessungen sind von fundamentaler Bedeutung, da sie theoretisch einfacher zu erfassen sind als Diffusionsvorgänge in chemisch inhomogenen Systemen.

Wir interessieren uns hier für die Diffusionsvorgänge im halbleitenden Element Germanium. Im besonderen wird die Selbstdiffusion mit Hilfe von Radioindikatoren untersucht.

Germanium wurde aus zwei Gründen gewählt:

1. Für die Herstellung von halbleitenden Schaltelementen werden oft Diffusionsvorgänge verwendet; ihr Verständnis ist deshalb von grosser industrieller Bedeutung.
2. Germanium ist heute in Form ausserordentlich reiner und fast fehlerfreier Einkristalle erhältlich. Es eignet sich daher vorzüglich für das Studium der Atomwanderung: Störende Einwirkungen chemischer und struktureller Fehlordnung (Versetzungen und Korngrenzen) lassen sich vermeiden.

### 2. Der gegenwärtige Stand der Diffusionsuntersuchungen an Germanium

#### a) *Die Diffusion gitterfremder Einlagerungen*

Eine grosse Anzahl von Diffusionsmessungen gitterfremder Einlagerungen sind in Germanium ausgeführt worden. Es bestehen gute kritische

---

<sup>1)</sup> Ein erschöpfendes Literaturverzeichnis wurde kürzlich von JAUMOT (J 58) veröffentlicht.

Besprechungen dieser Experimente wie z. B. diejenigen von HOBSTETTER (H 58) und LING YUN WEI (L 58). Wir beschränken uns hier auf einige Bemerkungen allgemeiner Natur:

Die Diffusionskoeffizienten verschiedener Fremdatome in Germanium fallen je nach ihrer Grösse in zwei ausgeprägte Klassen:

In die erste Klasse gehören u. a. Gold, Zink und die Elemente der III. und V. Gruppe des periodischen Systems. Sie diffundieren langsam mit einer Wanderungsenthalpie von etwa 55–70 kcal/Mol. Von den meisten dieser Fremdatome kann ferner gezeigt werden, dass sie auf regulären Gitterplätzen sitzen.

Die zweite Klasse besteht aus schnell diffundierenden Elementen wie Kupfer, Nickel, Lithium, Kobalt und Eisen. Bei etwa 800°C sind ihre Diffusionskoeffizienten vier bis acht Zehnerpotenzen grösser als diejenigen der ersten Klasse. Ihre Wanderungsenthalpie beträgt ca. 10 kcal/Mol. Oft hängt die Diffusion stark von ein- und zweidimensionalen Strukturfehlern ab, und der Diffusionsverlauf kann nicht durch die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (1)$$

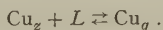
beschrieben werden.

Diese Erscheinungen lassen sich mit der Annahme mehrerer Diffusionsströme erklären, zwischen denen ein Teilchenaustausch besteht («multi-stream diffusion») (L 58).

Die weiten Atomabstände im Germaniumgitter sowie die grosse Zahl von Zwischengitterplätzen legt die Annahme nahe, dass für die Wanderung von Zwischengitteratomen eine kleinere Enthalpie benötigt wird als für reguläre Gitteratome (wo Valenz-Bindungen gebrochen werden müssen). Man glaubt daher, dass Elemente der ersten Klasse als Gitter- und diejenigen der zweiten als Zwischengitteratome wandern.

Die Diffusion von Kupfer in Germanium ist wohl das am eingehendsten untersuchte Beispiel eines solchen komplizierten, strukturempfindlichen Diffusionsvorganges. Unsere Besprechung folgt den Ideen von FRANK und TURNBULL (F 56):

Kupferatome können im Germaniumgitter in zwei Modifikationen vorkommen: Als Zwischengitteratome  $\text{Cu}_z$  oder als Gitteratome  $\text{Cu}_g$  (V 55). Zwischen den beiden besteht die Reaktion:



$L$  bezeichnet eine Leerstelle oder Gitterlücke. Die Löslichkeit von  $\text{Cu}_g$  ist viel grösser als diejenige von  $\text{Cu}_z$  und  $L$ . Andererseits wandert  $\text{Cu}_z$  viel schneller als  $\text{Cu}_g$  und  $L$  (um mehrere Grössenordnungen). Unter diesen Bedingungen erreicht die Konzentration von  $\text{Cu}_z$  in Diffusionsproben gebräuchlicher Dimensionen rasch den Sättigungswert, wogegen für die Umwandlung in das löslichere  $\text{Cu}_g$  die vorhandenen Leerstellen bald aufgebraucht sind. Neue Leerstellen müssen von äusseren und inneren Quellen (Gitterversetzungen) geliefert werden. Die Atomwanderung von Kupfer hängt somit von der Ergiebigkeit und der Verteilung der Quellen und von der Diffusionsgeschwindigkeit der Leerstellen ab.

### b) Die Selbstdiffusion

Die Selbstdiffusionskonstante in Germanium haben LETAW *et al.* (L 54, L 56) bei Temperaturen zwischen 766°C und 928°C nach dem Schnittverfahren (siehe S. 641) gemessen. Sie fanden, dass diese Diffusionskonstante (DK) etwa zwei Grössenordnungen kleiner ist als diejenige für Verunreinigungen der ersten Klasse und dass die Wanderungsenthalpie etwa die gleiche ist (ca. 70 kcal/Mol).

### c) Der Mechanismus der Selbstdiffusion und die thermische Fehlordnung in Germanium

LETAW *et al.* (L 56) haben für die Selbstdiffusion in Germanium einen *Leerstellenmechanismus* postuliert. Sie stützten diese Annahme auf die Resultate von Abschreckexperimenten verschiedener Autoren, insbesondere auf diejenigen von LOGAN (L<sub>1</sub> 56) und MAYBURG (M 54). In diesen Experimenten wurde die *Existenz* einer messbaren thermischen Fehlordnung nachgewiesen. Unsicher blieb jedoch die Natur der Fehlordnung, nämlich ob es sich bei den Fehlstellen um Schottkysche oder Frenkel-sche Gitterfehler oder um Zwischengitteratome handelt.

Die Hypothese eines Gitterlückenmechanismus haben kürzlich weitere Autoren, insbesondere TWEET (T 58) (T 59) und PENNING (P 58) (P 59) erhärtet:

TWEET (T 58) verwendete für seine Untersuchungen Germanium-einkristalle, die schnell gezüchtet und gekühlt wurden und keine oder nur sehr wenige Gitterversetzungen enthielten. Querschnitte solcher Kristalle weisen im Innern ein beschleunigtes Ätzen auf mit Ausnahme der Umgebung vereinzelter Gitterversetzungen. TWEET hat dieses Verhalten dem Vorhandensein von Fehlstellen zugeschrieben, welche bei schnellem Wachstum und bei Abwesenheit innerer Senken (Versetzungen) einfrieren und Aggregate bilden. Einkristalle, die für mehrere Stunden bei 800°C geglüht oder die langsamer gezüchtet werden, weisen normales Ätzverhalten auf. Da Frenkelsche Fehlstellen für ihr Ausheilen keine Senken brauchen, ist damit eine Frenkelsche Fehlordnung für Germanium sehr unwahrscheinlich. Dagegen hat TWEET (T 59) die Entscheidung zwischen einer Schottkyschen Fehlordnung oder Zwischengitterfehlstellen erst kürzlich getroffen: Er zeigte, dass die Diffusion von Kupfer in Kristallen mit eingefrorenen Fehlstellen bedeutend schneller ist als in Proben mit ausgeheilten Fehlstellen. Das stimmt mit dem von FRANK und TURNBULL (F 56) postulierten Diffusionsmechanismus für Kupfer überein: Das Kupfer wandert mit grosser Geschwindigkeit über Zwischengitterstellen und springt in die eingefrorenen Leerstellen ein.



Falls wir annehmen, dass die Selbstdiffusion in Germanium tatsächlich über Leerstellen erfolgt, so sollten sowohl die Wanderung von Kupfer als auch die Selbstdiffusion mit der Diffusion von Gitterlücken zusammenhängen.

PENNING (P 58) (P 59) hat diese Beziehungen numerisch formuliert. Er analysierte Tweets Resultate (T 57) über die Ausscheidungskinetik von Kupfer in Germanium und zeigte, dass die Selbstdiffusionskonstante daraus abgeleitet werden kann und mit den Resultaten von LETAW *et al.* (L 56) übereinstimmt.

Diese erfolgreiche Synthese von Resultaten verschiedener Experimente ist eine weitere sehr wertvolle Bestätigung der Schottkyschen Fehlordnung in Germanium und der Ansicht, dass die Selbstdiffusion über Leerstellen vor sich geht.

### 3. Ziel der vorliegenden Arbeit

Viele veröffentlichte Diffusionsuntersuchungen weisen bedenkliche Messfehler auf. Streuungen einzelner Messungen überschreiten oft 50%, und es scheint, dass die experimentellen Methoden und Apparaturen oft von ungenügender Messgenauigkeit sind<sup>2)</sup>.

Noch überraschender ist die Tatsache, dass Messungen verschiedener Autoren, mit je kleinen statistischen Fehlern, durchaus nicht übereinstimmen<sup>3)</sup>. Diese Schwierigkeiten sind offensichtlich auf unberücksichtigte systematische Fehler zurückzuführen.

Die Ziele der gegenwärtigen Arbeit sind:

Die Entwicklung von experimentellen Methoden und Apparaturen, welche die Messung von Diffusionskonstanten mit grösserer Genauigkeit erlauben. Systematischen Fehlern soll besondere Beachtung geschenkt werden.

Die Messung der Selbstdiffusionskonstanten in Germanium als Funktion der Temperatur nach zwei verschiedenen Verfahren.

Unsere Messmethoden können später für das Studium von Vorgängen wie zum Beispiel der Diffusion längs Gitterversetzungen, Diffusion unter nicht stationären Bedingungen usw. verwendet werden. Zahlreiche Effekte dieser Art sind so klein, dass zu ihrem Nachweis Methoden höchster Präzision erforderlich sind.

<sup>2)</sup> Siehe zum Beispiel die von HOBSTETTER (H 58) zusammengestellten Resultate von Diffusionsmessungen gitterfremder Atome in Germanium.

<sup>3)</sup> Vergleiche zum Beispiel die Resultate von Selbstdiffusionsmessungen in Silber von dreizehn verschiedenen Autoren (zusammengestellt von TOMIZUKA (T 56)) oder in Chrom von PAXTON und GONDOLF (P<sub>1</sub> 59).

## B. EXPERIMENTELLER TEIL

### 1. Messmethoden

#### a) Die Diffusionsgleichung und das Quellenintegral (J 57)

Die Selbstdiffusion in einem homogenen, kubischen Kristallgitter wird durch die Ficksche Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (1)$$

beschrieben. Dabei bedeuten:

$c$  = Konzentration der gelösten Radioindikatoren gleicher chemischer Beschaffenheit wie die Versuchsprobe ( $\text{gr/cm}^3$  oder  $\text{Atome/cm}^3$ ).

$t$  = Glühdauer (sec).

$D$  = Diffusionskonstante ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ).

Das einfachste Verfahren zur Messung von  $D$  besteht in der Ermittlung des Konzentrationsausgleiches von Radioindikatoren, die vor dem Diffusionsglühen in Form einer dünnen Schicht der Dicke  $d$  auf eine ebene Oberfläche der Versuchsprobe aufgetragen werden. Sofern die linearen Abmessungen der Probe gross sind im Vergleich zu der Diffusionstiefe (siehe unten), darf sie als unendlicher Halbraum betrachtet werden. Das Problem ist damit eindimensional. Es sei  $x$  der Abstand von der Oberfläche dieses Halbraumes. Dann ist

$$c_e = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-d}^{+d} \exp \left[ -\frac{(x-\xi)^2}{4Dt} \right] d\xi \quad (2)$$

die exakte Lösung der Differentialgleichung (1). Die Anfangsbedingungen sind:

$$t = 0: c_e(x, t) = c_0 \quad \text{für} \quad 0 \leq x \leq d$$

$$c_e(x, t) = 0 \quad \text{für} \quad x > d,$$

und die Randbedingung lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad \text{für} \quad x = 0.$$

Falls  $d \ll 2\sqrt{Dt^4}$ , das heisst falls die radioaktive Schicht als «dünn» betrachtet werden darf, vereinfacht sich (2) zum bekannten Quellenintegral:

$$c(x, t) = \frac{c_0 d}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[ -\frac{x^2}{4Dt} \right]. \quad (3)$$

<sup>4)</sup>  $2\sqrt{Dt}$  ist eine charakteristische Länge der Diffusion. Sie wird im folgenden oft als «Diffusions-» oder «Eindringtiefe» bezeichnet.

Dieses Quellenintegral liegt allen drei anschliessend erörterten Auswerteverfahren zur Bestimmung der DK zugrunde. Die Gültigkeit dieser Näherung wird später im Abschnitt über systematische Fehler untersucht.

### b) *Schnittverfahren* (S 53)

In dieser Methode wird die Diffusionsprobe in einzelne, dünne, zur Oberfläche parallele Schichten zerlegt und deren Gehalt an Radioindikatoren gemessen. Die Logarithmen dieser Konzentration nehmen linear mit  $x^2$  ab. Die DK wird aus der Neigung der Geraden

$$\log c = \log \frac{c_0 d}{\sqrt{\pi D t}} - x^2 \frac{1}{4 D t} \log e$$

bei bekannter Glühdauer  $t$  bestimmt.

Dieses Verfahren eignet sich gut für die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit radioaktiver Isotope mit kontinuierlichen oder komplexen Energiespektren. Andererseits hat es die folgenden Nachteile:

#### 1. Das Einsammeln der abgetragenen Schichten:

Das Zerlegen der Diffusionsproben geschieht meistens nach einer der folgenden Methoden: Abdrehen auf einer Uhrmacherdrehbank (siehe z. B. M 57), elektrolytisches Ätzen (N 54), Schleifen auf Schmirgelpapier (L<sub>1</sub> 54) oder auf einer Schleifscheibe. Unglücklicherweise sind die Verfahren, welche die genauesten Schnitte erlauben, gerade diejenigen, bei denen das Einsammeln des abgetragenen Materials die grössten Schwierigkeiten bereitet. Dies erschwert genaue Konzentrationsmessungen.

#### 2. Die Strahlungsabsorption in abgetragenen Schichten:

Diese Absorptionsverluste erschweren bei Verwendung von Radioindikatoren mit Strahlung kurzer Reichweite das Einhalten einer genau reproduzierbaren Zählgeometrie.

#### 3. Endliche Schichtdicken:

Falls die Dicken der abgetragenen Schichten von gleicher Grössenordnung wie die Diffusionstiefe sind, darf die Verteilung innerhalb einer gegebenen Schicht nicht als gleichmässig angesehen werden; das heisst, die Lagen der abgetragenen Schichten sind nicht genau bestimmt. Die nötigen Korrekturen sind langwierig und setzen eine Kenntnis der Form des Konzentrationsverlaufes voraus (siehe zum Beispiel M 58).

Die Schnittmethode lässt sich mit guter Präzision nur für Diffusionstiefen verwenden, die grösser als ca.  $10^{-3}$  cm sind.

c) *Zwei Absorptionsverfahren*

Unsere Messungen wurden nach zwei Absorptionsverfahren durchgeführt. Bei beiden misst man die aus der Probe austretende Strahlungsintensität und schliesst daraus auf die stattgefundenen Atomwanderung. Eine genaue Kenntnis des Absorptionsgesetzes der Strahlung der Radioindikatoren im Lösungsmittel ist notwendig und muss in einer gesonderten Messung bestimmt werden.

Es sei  $I(a, t)$  die Strahlung, welche die Ebene  $x = a$  senkrecht durchdringt. Falls ein exponentielles Absorptionsgesetz mit der Absorptionskonstanten  $\mu$  angenommen werden darf, findet man:

$$I(a, t) = k c_0 d \exp [\mu a + \mu^2 Dt] \left[ 1 - \Phi \left( \frac{a}{2 \sqrt{Dt}} + \mu \sqrt{Dt} \right) \right]. \quad (4)$$

$\Phi(y)$  ist das Gaußsche Fehlerintegral

$$\Phi(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp [-\eta^2] d\eta$$

und  $k$  eine Konstante welche die Zählgeometrie und andere konstante Parameter berücksichtigt.

Von dieser Gleichung ausgehend kann die Diffusionskonstante nach zwei Methoden bestimmt werden:

1. *Das Steigmansche Verfahren* (S 39)

Bei diesem Verfahren bleibt die Probe unzerstört erhalten. Die Glühung wird mehrere Male unterbrochen, und die Abnahme der Oberflächenaktivität infolge der Einwanderung der radioaktiven Isotope wird in Abhängigkeit der Glühzeit  $t$  gemessen. Die relative Abnahme  $I(0, t)/I(0, 0)$  ist gegeben durch

$$R_s \equiv \frac{I(0, t)}{I(0, 0)} = \exp [\mu^2 Dt] [1 - \Phi(\mu \sqrt{Dt})]. \quad (5)$$

2. *Das Gruzinsche Verfahren* (G 52)

In diesem Verfahren werden, wie in der Schnittmethode, planparallele Schichten von der Diffusionsprobe abgehoben, aber nach jedem Schnitt wird nicht deren Konzentration, sondern es werden  $I(a, \tau)$  und  $a$  gemessen. Es ist:

$$R_r(a, \tau) \equiv \frac{I(a, \tau)}{I(0, \tau)} = \exp [\mu a] \frac{1 - \Phi \left( \frac{a}{2 \sqrt{D\tau}} + \mu \sqrt{D\tau} \right)}{1 - \Phi(\mu \sqrt{D\tau})}, \quad (6)$$

wobei  $\tau$  die totale Glühzeit bedeutet.

Die DK ermittelt sich aus Messungen von  $R_s, \mu, t$ , bzw.  $R_r, \mu, \tau$  und  $a$  nach den Beziehungen (5) bzw. (6).

### d) Diskussion der beiden Absorptionsmethoden

#### 1. Vergleich mit dem Schnittverfahren

Die beiden Absorptionsmethoden haben, verglichen mit dem Schnittverfahren, folgende Nachteile:

1. Ihre Anwendbarkeit hängt von der genauen Kenntnis des Absorptionsverlaufes der radioaktiven Strahlung im Grundmaterial ab.
2. Für die Steigmansche Methode muss die Kenntnis der Form von  $c(x, t)$  vorausgesetzt werden. In den vorliegenden Messungen wird für  $c(x, t)$  eine Gaußsche Verteilung (3) angenommen.

Die Gruzinsche Methode erlaubt nur auf indirektem Wege die Bestimmung der Konzentration nach der Beziehung:

$$\mu R_r(a, \tau) - \frac{\partial R_r(a, \tau)}{\partial a} = \frac{k}{I(0, \tau)} c(a, \tau),$$

wobei  $k$  die gleiche Konstante wie in (4) bedeutet.

Diesen Nachteilen stehen die folgenden Vorteile gegenüber:

1. Messungen nach dem Steigmanschen Verfahren sind einfach und nehmen wenig Zeit in Anspruch. Die Diffusionsprobe wird im Verlaufe der Messungen nicht zerstört und kann für weitere Messungen bei anderen Temperaturen verwendet werden.
2. Für keine der beiden Methoden ist ein Einsammeln abgetragenen Materials notwendig, und die damit verbundenen Schwierigkeiten treten nicht auf.
3. In der Gruzinschen Methode ist die Länge  $a$  ein wohldefinierter Parameter (vgl. 3., S. 641).
4. Die Zählgeometrie ist genau reproduzierbar.
5. Beide Methoden, zusammen verwendet, erlauben die Kontrolle wichtiger, oft in Diffusionsmessungen auftretender, systematischer Fehler.

#### 2. Die Messgenauigkeit bei den beiden Absorptionsmethoden

Um die günstigsten Versuchsanordnungen für die Messung der gesuchten DK zu treffen, müssen wir uns Rechenschaft ablegen über den Einfluss, welche die Messfehler der einzelnen Größen auf das zusammengesetzte Resultat haben. Damit werden spezifische Anforderungen an die Versuchsanordnung gestellt.

Eine solche Betrachtung zeigt: Das Steigmansche Verfahren wird vorteilhaft für Diffusionssysteme mit grossem  $\mu$  und grosser Diffusionstiefe



$2\sqrt{Dt}$  verwendet. Die Genauigkeit, mit der nach diesem Verfahren die DK bestimmt werden kann, hängt vor allem vom Fehler ab, mit dem die Messung von  $R_s$  behaftet ist. Im Vergleich dazu haben die Messfehler von  $\mu$  und  $t$  wenig Einfluss.

Dagegen ist die Messgenauigkeit beim Gruzinschen Verfahren durch die Präzision in  $a$  beschränkt. Um die DK bei den hier vorliegenden Verhältnissen ( $2\sqrt{Dt} \approx 10^{-4}$  cm,  $\mu = 240$  cm $^{-1}$ ) auf etwa 5% genau bestimmen zu können, soll der absolute Fehler in  $a$  nicht grösser als etwa  $10^{-5}$  cm sein.

Um den Einfluss von Temperaturschwankungen während des Glühens festzustellen, muss die DK in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sein. Falls wir annehmen, dass  $D = D(T)$  die Form  $D = D_0 \exp(-\Delta H_D/RT)$  habe, zeigt sich, dass selbst Temperaturschwankungen von wenigen Zehnteln Grad die gemessene DK um einige Prozente verfälschen können.

### e) Systematische Fehler<sup>5)</sup>

#### 1. Vergleich der exakten Lösung (2) mit Näherungslösung (3)

Beiden Ausdrücken für  $R_s$  (5) und  $R_r$  (6) liegt die Näherungslösung (3) und nicht die exakte Lösung (2) der Differentialgleichung (1) zugrunde. Die Beziehung zwischen diesen beiden Lösungen wurde von JOHNSON (J 42) mit

$$c_e = c \left[ 1 - \frac{d^2}{12 Dt} + \frac{d^2 x^2}{24 D^2 t^2} \right]$$

angegeben. Es ergibt sich, dass der Fehler weniger als 3% ist, sofern die Diffusionstiefe mindestens zehnmal grösser ist als die Dicke der aufgetragenen radioaktiven Schicht. Für  $2\sqrt{Dt} \leq d$  kann dieser Fehler jedoch 50% und mehr erreichen<sup>6)</sup>.

#### 2. Verlust von Radioindikatoren von den Proben durch Verdampfen und Oberflächendiffusion

Die Steigmansche Methode ist sehr empfindlich in bezug auf diese Verluste. Sie täuschen besonders zu Beginn der Wärmebehandlung eine viel zu grosse Diffusionskonstante vor. Der Verlust von nur einem Prozent

<sup>5)</sup> Siehe auch (M 59).

<sup>6)</sup> Die folgende Feststellung ist von Interesse (J 42): Die graphische Darstellung von  $\log c_e$  für  $d \approx 2\sqrt{Dt}$ , aufgetragen als Funktion von  $x^2$ , ergibt in sehr guter Näherung ebenfalls eine Gerade. Ihre Neigung ist jedoch bis zu 40% von  $-1/4Dt$  verschieden. Es darf also eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der gemessenen Konzentration und dem Quadrat des Abstandes keineswegs als Beweis für die innere Konsistenz der Messungen angesehen werden (vgl. (J 57), S. 102).



von Radioindikatoren kann die gemessene DK um einen Faktor zwei verfälschen.

Die Gruzinsche Methode ist viel weniger empfindlich gegen solche Verluste. Ferner wird das Messresultat in der entgegengesetzten Richtung beeinflusst: Wegen der Verluste radioaktiven Materials resultiert eine kleinere Konzentration innerhalb des Lösungsmittels.

### *3. Der Einfluss einer sperrenden Schicht und von chemischen Reaktionen auf der Oberfläche der Proben*

Das Auftreten einer sperrenden Schicht und von chemischen Reaktionen zwischen den aufgetragenen Radioindikatoren und der Grundsubstanz kann unter Umständen Diffusionsmessungen beträchtlich stören (S 56) (M 59). Insbesondere gelten die Lösungen (2) und (3) nicht mehr. Für Selbstdiffusionsmessungen sind solche Einflüsse nicht zu erwarten, insbesondere wenn die radioaktive Schicht unter gut gewählten Bedingungen aufgetragen ist.

### *4. Der Effekt ein- und zweidimensionaler Strukturfehler*

Es ist bekannt (L 53), dass die Atomwanderung längs der Korngrenzen wesentlich schneller sein kann als im Innern von Einkristallen. Das gleiche gilt nach HART (H 57) für Gitterversetzungen. In Germanium können diese ein- und zweidimensionalen Strukturfehler durch Ätzen nachgewiesen und deren störende Einflüsse verhütet werden.

### *5. Radioaktive Verunreinigungen*

Oft werden die Radioindikatoren durch Bestrahlung natürlicher Elemente hergestellt. Neben den erwünschten bilden sich dabei auch unerwünschte radioaktive Isotope. Diese können zu erheblichen Verfälschungen der Resultate führen (L 56).

#### *f) Resultierende Anforderungen an die Versuchsanordnung*

Wir erwarten, dass die gemessene Diffusionskonstante Werte zwischen  $10^{-15}$  und  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec annehmen wird (L 54, L 56). Die Glühdauer ist wegen der Halbwertszeit der verwendeten radioaktiven Isotope auf  $5 \times 10^6$  sec (ca. 8 Wochen) beschränkt. Die Absorptionskonstante wird etwa den Wert 250 cm<sup>-1</sup> haben<sup>7)</sup>. Auf Grund dieser Daten und der vorangehenden Diskussion werden an die Versuchsanordnung folgende Anforderungen gestellt:

<sup>7)</sup> Ermittelt durch Extrapolation bekannter Daten (P 55).

1. Die Glühtemperatur soll auf  $\pm 0,5^\circ \text{K}$  konstant gehalten werden.
2. Die senkrecht aus den Diffusionsproben austretende Strahlungsintensität ist mit einer Genauigkeit von mindestens 1% zu messen.
3. Eine Überprüfung des Absorptionsgesetzes und genaue (1%) Bestimmung der Absorptionskonstanten sind unerlässlich.
4. Für die Gruzinsche Methode müssen plan-parallele Schichten mit grösster Genauigkeit abgetrennt werden. Der absolute Fehler in  $a$  soll  $0,2 \mu$  nicht überschreiten.
5. Die im vorigen Abschnitt e) aufgezählten systematischen Fehler müssen eliminiert oder in der Auswertung der Messergebnisse berücksichtigt werden.

## 2. Ausführung der Messungen

### a) Die Versuchsproben

Die Diffusionsmessungen wurden (mit einer Ausnahme, siehe unten) an Germanium-Einkristallen ausgeführt. Dieselben wurden für uns im «IBM Research Center Poughkeepsie» nach dem Czochralski-Verfahren im Vakuum gezüchtet. Sie enthielten weniger als  $10^{-7}\%$  elektrisch nachweisbare gitterfremde Einlagerungen. Die Anzahl durch Ätzen nachweisbarer Gitterversetzungen betrug weniger als  $10^3 \text{ cm}^{-2}$ , und darauf zurückzuführende systematische Fehler sind ausgeschlossen.

Die Diffusionsproben wurden auf einer Diamantfräsmaschine auf die Dimensionen  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0,3 \text{ cm}$  zugeschnitten und die beiden quadratischen Flächen planparallel zueinander geschliffen. Die deformierten Randschichten (siehe zum Beispiel (B 57)) wurden durch abwechselungsweises Polieren und Ätzen in Superoxol<sup>8)</sup> und Waschen in deionisiertem Wasser entfernt. Die verwendete Schleif- und Messapparatur ist unten beschrieben. Hier sei nur festgestellt, dass die quadratischen Flächen der fertigen Proben auf wenige hundertstel  $\mu$  genau planparallel sind.

### b) Das radioaktive Germanium und seine Aufdampfung

Das radioaktive Germanium wurde für uns im «Brookhaven National Laboratory», L. I., New York, durch Bestrahlung natürlichen Germaniums höchster Reinheit mit thermischen Neutronen hergestellt. Nach der Bestrahlung liegen radioaktives  $\text{Ge}^{71}$ ,  $\text{Ge}^{75}$ ,  $\text{Ge}^{77}$  und  $\text{As}^{77}$  vor (S 59).

<sup>8)</sup> Es wurden für diese Arbeit folgende Ätzlösungen gebraucht: Superoxol: 1 Vol.-Teil HF (48%), 1 Vol.-Teil  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) und 4 Vol.-Teile  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{CP}_4$ : 5 Vol.-Teile  $\text{HNO}_3$  (70%), 3 Vol.-Teile HF (48%), 3 Vol.-Teile Essigsäure (konz.) und 10 Tropfen Brom/50  $\text{cm}^3$  Lösung.

$\text{Ge}^{71}$  zerfällt durch  $K$ -Einfang (S 53) unter Abgabe eines Röntgen-Quants von 9,23 KeV Energie<sup>9)</sup>. Dieses Isotop eignet sich sehr gut für Diffusionsmessungen nach den Absorptionsverfahren, da, wie wir später bestätigen werden, ein exponentielles Absorptionsgesetz gilt.

Ausser  $\text{Ge}^{71}$  werden weitere radioaktive Isotope, nämlich  $\text{Ge}^{75}$ ,  $\text{Ge}^{77}$  und  $\text{As}^{77}$  gebildet. Die ersten beiden haben kurze Halbwertszeiten. Sie sind wenige Stunden nach der Bestrahlung kaum mehr nachweisbar.

Das radioaktive Germanium wurde im Hochvakuum auf die fertig geschliffenen sauberen Diffusionsproben aufgedampft. Um Oberflächendiffusion zu vermeiden, bedeckten wir jede Probe so vollständig wie möglich (99%) mit einer gleichmässigen Schicht. Die Dicke der Schicht wurde unter 1/10 der Diffusionstiefe gehalten (Gültigkeit der Näherungslösung (3)).

Das Aufdampfen hat gegenüber elektrolytischen Methoden wichtige Vorteile:

Erstens können unerwünschte Verunreinigungen wie As, Ga, Se und vor allem das radioaktive  $\text{As}^{77}$  im voraus verdampft werden (radioaktive Verunreinigungen!).

Zweitens lässt sich die Struktur der angelagerten radioaktiven Schicht durch Heizen der Diffusionsproben während des Aufdampfens beeinflussen. Bei unserer experimentellen Anordnung wird wahrscheinlich epitaxiales Wachstum erreicht (W 59) (Sperrschicht!).

Die Aufdampfapparatur ist anderswo beschrieben worden (W 59).

### c) Die Wärmebehandlung der Proben

Für jede Diffusionsglühung haben wir zwei Proben paarweise in einer gut schliessenden Quarzdose (zur Verminderung von Verdampfungsverlusten von Radioindikatoren) im Vakuum geglüht. Die Glühtemperatur lässt sich durch selbsttätige Regler innerhalb  $\pm 0,3^\circ\text{K}$  konstant halten. Die Wärmebehandlung erstreckt sich über etwa vierzehn bis siebenzig Tage. Die benützten Glühöfen und Regler sind von GUNTHER-MOHR und TRIEBWASSER (G 57) beschrieben worden. Die Temperatur wurde mit geeichten Thermoelementen auf  $\pm 0,5^\circ\text{K}$  genau bestimmt. Korrekturen für Aufheiz- und Kühlzeiten sind nicht nötig, da sie gegenüber den langen Glühdauern vernachlässigt werden dürfen.

### d) Das Messen der radioaktiven Strahlungsintensität

Die Radioaktivität der Proben haben wir mit Tracerlab TGC 12 Proportionalzählrohren und einer Nuclear Chicago (Modell 172) Zähl elektronik gemessen. Die Totzeit des gesamten Systems ist weniger als  $2\ \mu\text{sec}$

<sup>9)</sup> Nur etwa  $5 \times 10^{-2}\%$  der Zerfälle sind von einer  $\gamma$ -Emission begleitet (S<sub>1</sub> 53).

und brauchte für die hier verwendeten Strahlungsintensitäten nicht berücksichtigt zu werden. Die gegenseitige Lage von Zählrohr und Diffusionsprobe ist wohldefiniert und genau reproduzierbar. Die Versuchsproben wurden im Verhältnis zu einer identisch vorbereiteten, aber nicht geglühten Normalprobe gemessen. Damit sind die Halbwertszeit der Indikatoren und eventuelle Schwankungen in der Zählcharakteristik automatisch berücksichtigt. Die Strahlungsabnahmen  $R_s$  und  $R_r$  sind ca. 1% genau ermittelt.

e) *Das Schleifen der Proben und das Messen der Schichtdicken*

Das Schleifen und Ausmessen der Proben wurde mit den im folgenden beschriebenen Vorrichtungen ausgeführt:

Die Schleifapparatur ist eine vereinfachte Ausführung einer käuflich erhältlichen Maschine<sup>10)</sup> (Fig. 1). Sie besteht aus einer flachen gusseisernen Schleifscheibe (1), die sich mit etwa 90 U/min dreht. Eine Mischung von Schleiföl und Schleifpulver<sup>11)</sup> wird tropfenweise auf die Scheibe gegeben und bedeckt sie mit einem dünnen Film. Drei um ihre Achsen frei drehbare Schleifringe (2) schleifen und überholen die Oberfläche der Scheibe kontinuierlich. Je nach den Achsenabständen der Schleifringe nimmt die Oberfläche eine konkav- oder konvexsphärische Form an. Bei günstiger Einstellung wird der Krümmungsradius sehr gross (über 1 km).

Die Haltevorrichtung zum Probeschleifen wurde aus einem Stück sorgfältig ausgewähltem und geglühtem Schmiedestahl hergestellt (Fig. 2). Sie passt mit etwa 0,1 mm Spiel in einen der Schleifringe. Die Messfläche (6) ist  $\pm 0,05 \mu$  genau eben, mit Ausnahme des etwa 5 mm breiten Randes. Die Haltevorrichtung ist mit drei Stellschrauben (3) versehen. An ihren Spitzen sind abgerundete Diamanten eingelassen. Die Grobeinstellung dieser Stellschrauben geschieht durch Ein- oder Ausdrehen. Nach Grobeinstellung werden sie mit Hilfe der Schrauben (4) festgespannt. Durch Drehen der Schrauben (5) wird die Neigung der Stellschrauben (3) geändert und damit Feinajustierung erreicht. Alle diese Einstellungen werden auf dem unten beschriebenen Messgerät ausgeführt.

Die Proben werden auf der gleichen Vorrichtung geschliffen und gemessen und bleiben für die Dauer der ganzen Messung nach dem Gruzinschen Verfahren auf der Vorrichtung montiert.

Das Messgerät ist in Figur 3 gezeigt. Der elektronische Anteil besteht aus dem Messkopf (8) und einer Messbrücke (9)<sup>12)</sup>. Im Bereich höchster Empfindlichkeit ( $1 \times 10^{-5}$  inch/Skalenteil =  $0,25 \mu$ /Skalenteil) ist der

<sup>10)</sup> «Lapmaster» Crane Packing Co., Chicago, Illinois.

<sup>11)</sup> Wir verwenden Lapmaster Nr. 1900 Schleifpulver und Lapmaster Nr. 3 Schleiföl.

<sup>12)</sup> Brown and Sharpe of New York, Inc., Providence, R. I., USA. Messkopf: «Gauge head cartridge», Nr. 953 und Messbrücke, Nr. 950.



Messfehler weniger als 5% der Zeigerauslenkung bei einem Messbereich von 20 Skalenteilen. Die Ablesegenauigkeit ist etwa  $\pm 0,025 \mu$ . Wenn das Instrument jedoch als Komparator gebraucht wird, kann der Messfehler wesentlich reduziert werden.

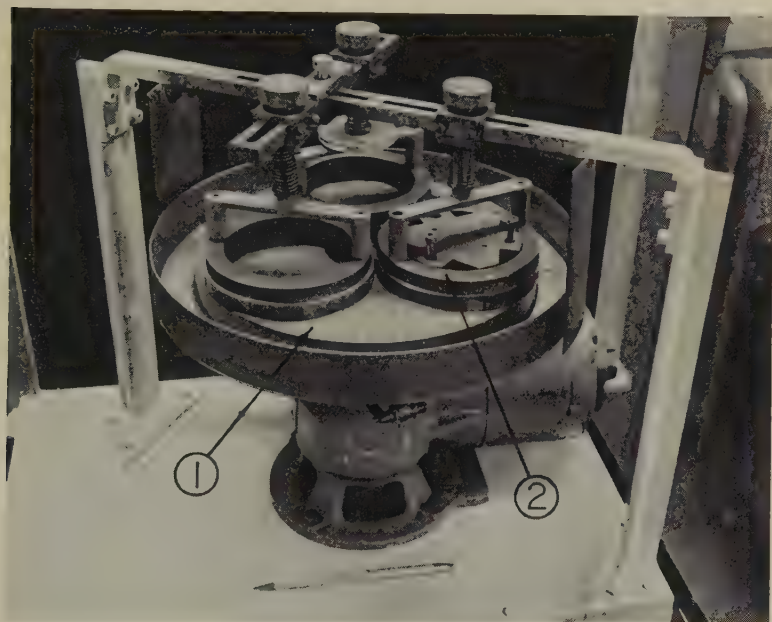


Fig. 1  
Schleifmaschine

Der Messkopf ist in einer Präzisionsbohrung in die Messplatte (10) eingespannt. Er lässt sich in der Vertikalen durch Stellschrauben verschieben.

Die Messfläche (11) ist geschliffen und poliert. Sie ist mit Ausnahme eines etwa 2 cm breiten Randes auf  $\pm 0,05 \mu$  genau eben. Drei Paare hochglanzpolierter, geeichter Parallelendmasse (12) (K 55) gleicher Dicke haften durch Anschieben<sup>13</sup> auf der Messfläche<sup>14</sup>). Für alle Einstellungen und Messungen wird die Haltevorrichtung (Fig. 2) mit den Ecken (7) auf die Parallelendmasse (12) angeschoben. Damit liegt die Messfläche (6) genau parallel zur Messfläche (11).

<sup>13</sup>) Anschieben: Zwei saubere, hochglanzpolierte, ebene Stahlflächen haften, wenn sie unter leichtem Druck gegeneinander verschoben werden.

<sup>14</sup>) Unsere Parallelendmasse wurden von den Firmen The van Keuren Co., Watertown, Mass., USA («Mastergrade») und Webber Gauge Co., Cleveland, Ohio, USA («Laboratory Master Croblox») bezogen.

Für das Einstellen der Stellschrauben (3) der Haltevorrichtung wird diese mit der Messfläche nach unten auf die Endmasse (12) angeschoben. Der Messkopf (8) wird in der Vertikalen verschoben, bis er die Messfläche (6) berührt. Parallelendmasse geeigneter Dicke werden auf die Messfläche (11) unterhalb der Stellschrauben (3) angeschoben. Diese werden ajustiert, bis die Messbrücke Kontakt mit den darunterliegenden Endmassen anzeigt. Die Einstellung ist auf etwa  $\pm 0,25 \mu$  genau.

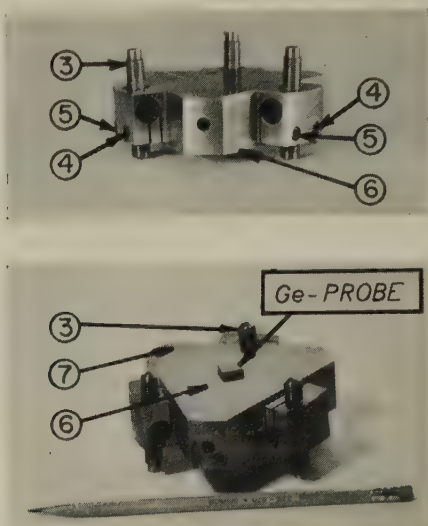


Fig. 2

Haltevorrichtung zum Probeschleifen

Die zu schleifende Probe wird im Zentrum der Messflächen (6) durch Anschieben und Kleben an den Rändern befestigt (siehe Fig. 2 unten). Dann wird die Haltevorrichtung in einen der Schleifringe (2) gelegt und die Probe geschliffen, bis die Stellschrauben (Diamanten) die Schleifscheibe berühren und weiteres Schleifen der Probe verunmöglicht ist. Nach dem Schleifen ist die Probe um etwa  $12,5 \mu$  dünner als der Wert, auf den die Haltevorrichtung eingestellt wurde. Diese Abweichung wird durch den Ölfilm verursacht, der die Schleifscheibe bedeckt: Er wird von den Stellschrauben der Haltevorrichtung durchdrungen, nicht aber von der zu schleifenden Probe. Es zeigt sich ferner, dass diese Abweichung nur auf etwa  $\pm 0,25 \mu$  genau reproduzierbar ist. Im allgemeinen lässt sich deshalb die Dicke, auf welche die Probe geschliffen werden soll, nur auf etwa  $\pm 0,25 \mu$  voraussagen. Nach dem Schleifen wird sie auf etwa  $\pm 0,15 \mu$  richtig bestimmt.



Das Ausmessen der Proben geschieht wiederum auf dem Messgerät. Zwei geeichte Parallelendmasse werden auf die Messfläche (6) der Haltevorrichtung angeschoben. Sie dienen als Vergleichsmasse. Durch Verschieben der Haltevorrichtung auf den Endmassen (12) der Messplatte können abwechselungsweise die geschliffene Probe und die Vergleichsmasse über den Messkopf gebracht werden. Die Messbrücke zeigt die Höhendifferenzen an. Die Verwendung zweier Vergleichsmasse verschiedener Dicke (das eine dicker und das andere dünner als die Probe) erlaubt gleichzeitiges Justieren des Messgerätes. Selbstverständlich müssen Temperaturschwankungen vermieden oder berücksichtigt werden. Für Diffusionsmessungen nach dem Gruzinschen Verfahren werden wenn möglich, die abgetragenen Schichten nach jedem Schleifen in bezug auf den gleichen Satz von zwei Endmassen bestimmt. Der Messfehler beträgt dann nur etwa  $\pm 0,08 \mu$ . Falls verschiedene Sätze verwendet werden müssen, vergrößert er sich auf etwa  $\pm 0,15 \mu$ .

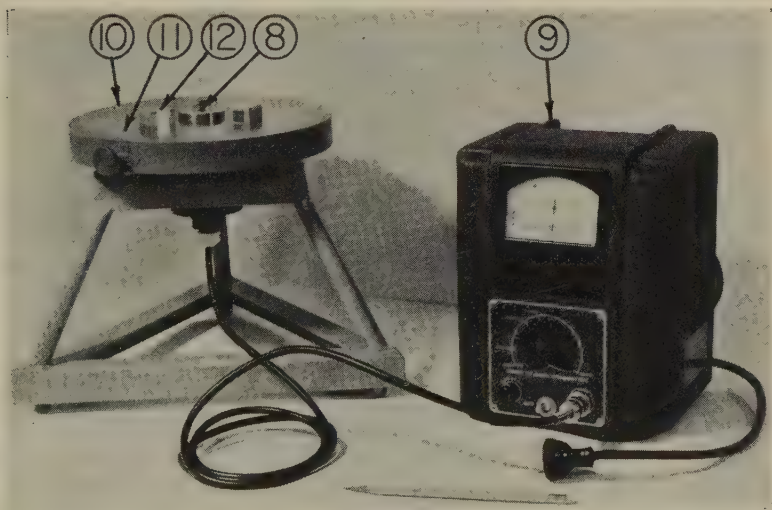


Fig. 3  
Messgerät

Die Parallelität und Ebenheit der Proben werden durch Dickemessungen an verschiedenen Stellen geprüft. Die Ebenheit ist durch diejenige der Schleifscheibe begrenzt. Flächen von  $1 \times 1$  cm können ohne grosse Schwierigkeiten auf  $\pm 0,03 \mu$  eben geschliffen werden. Insbesondere werden die Kanten nicht abgerundet. Die Parallelität der abgetragenen Schichten ist begrenzt durch den Fehler in der Einstellung der Stell-schrauben (3). Obschon dieser etwa  $\pm 0,25 \mu$  beträgt, wird er wegen der

grossen Abstände der Stellschrauben nur zu etwa einem Zehntel auf die geschliffene Fläche übertragen.

Die Beschaffenheit der geschliffenen Germaniumflächen hängt vor allem von den verwendeten Schleifmitteln ab. An unseren Kristallen wurden unter Verwendung der früher erwähnten Schleifmittel mattglänzende Oberflächen erhalten. Sie können durch sorgfältiges Polieren von Hand (Wildleder, Bienenwachs und Polierrot) auf Hochglanz geglättet werden, ohne die Ebenheit und die Parallelität zu beeinträchtigen.

### 3. Messergebnisse und ihre Auswertung

#### a) Die Absorption der $Ge^{71}$ -Strahlung in Germanium

Für diese Messung wurden in unsere Zählordnung dünne einkristalline Germaniumschichten zwischen das Zählrohr und eine bedampfte Diffusionsprobe gelegt. Für die resultierende Schwächung der Strahlung ergibt sich ein exponentieller Absorptionsverlauf mit einem linearen Koeffizienten  $\mu = 240 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser weicht nur etwa 4% von dem früher erwähnten Wert ab.

#### b) Die Selbstdiffusionskonstante in Germanium

Es wurden zehn erfolgreiche Messungen der DK nach dem Gruzinschen und acht nach dem Steigmanschen Verfahren in Germanium-Einkristallen bei Temperaturen zwischen 731,2°C und 915,6°C ausgeführt. Ferner haben wir die DK in zwei polykristallinen Proben nach Gruzin bei 764°C ermittelt. Die Körner dieser Proben waren von der Grössenordnung von wenigen mm<sup>3</sup>.

Verschiedene Messungen oberhalb 920°C waren erfolglos. Die beiden Absorptionsmethoden ergaben sehr unterschiedliche und nicht reproduzierbare Resultate. Mikroskopische Untersuchungen der Proben zeigten, dass ihre Oberflächen durch Glühen in diesem Temperaturbereich merklich beschädigt werden. Wir haben diese Oberflächenschäden näher untersucht und berichteten darüber in einer andern Arbeit (W 60).

#### 1. Ergebnisse der Steigmanschen Methode

In diesem Verfahren wurde  $R_s$  (5) als Funktion der Glühdauer für alle vier quadratischen Flächen der beiden zusammen geglühten Proben gemessen. Typische experimentelle Werte sind in Figur 4 graphisch dargestellt. Auf der Abszisse ist  $\log \mu^2 t$  aufgetragen. Die Ordinate stellt eine Funktionsleiter der Funktion  $\log \mu^2 Dt = \log R_s^{-1}$  dar, wobei  $R_s^{-1}$  die inverse Funktion von  $R_s = R_s(\mu^2 Dt)$  bedeutet. Auf der linken Seite der

Ordinate sind die Werte  $R_s$ , auf der rechten die zugehörigen Werte  $\mu^2 Dt$  angeschrieben. Die gemessenen Wertepaare ( $R_s, \mu^2 t$ ) werden mit ihren Fehlern in diese graphische Darstellung eingetragen. Sie müssen auf einer Geraden mit einem Neigungswinkel von  $45^\circ$  liegen. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate ergibt  $\log D$  und damit die gesuchte DK. Da die Messfehler in  $R_s$  und  $\mu^2 t$  bekannt sind, kann der Fehler in  $D$  auf die in Figur 4 angedeutete Weise abgeschätzt werden.

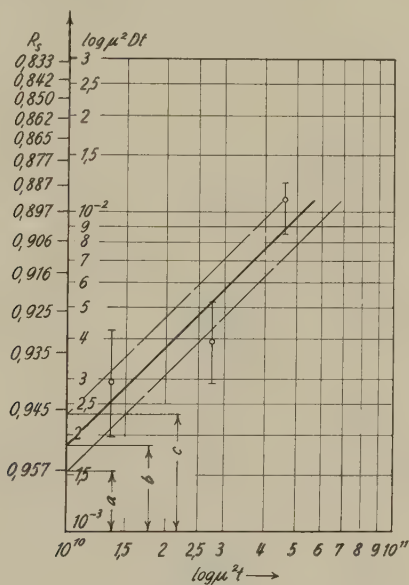


Fig. 4

Strahlungsabnahme  $R_s$  an der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Glühzeit  $t$  (Steigmansches Verfahren, Messung Nr. 2), Temperatur  $829,5^\circ\text{C} = 1102,7^\circ\text{K}$

$\mu$  = linearer Absorptionskoeffizient

$a = \log (D - \Delta D) - 13$

$b = \log (D) - 13$

$c = \log (D + \Delta D) - 13$

Die gemessenen Werte für  $D$  sind in Tabelle I und Figur 6 zusammengestellt.

## 2. Ergebnisse der Gruzinschen Methode

Hier wurde  $R_s$  (6) als Funktion von  $a, \tau$  gemessen. Typische Resultate sind in Figur 5 aufgetragen. Diese Darstellung enthält eine Schar von Kurven für verschiedene Diffusionstiefen  $2\sqrt{D \cdot \tau}$ . Diejenige Kurve, die

am besten zu den experimentellen Punkten passt, ergibt  $2\sqrt{D \cdot \tau}$  und daraus die DK.

Der Fehler in  $D$  kann aus dieser Darstellung leicht abgeschätzt werden.

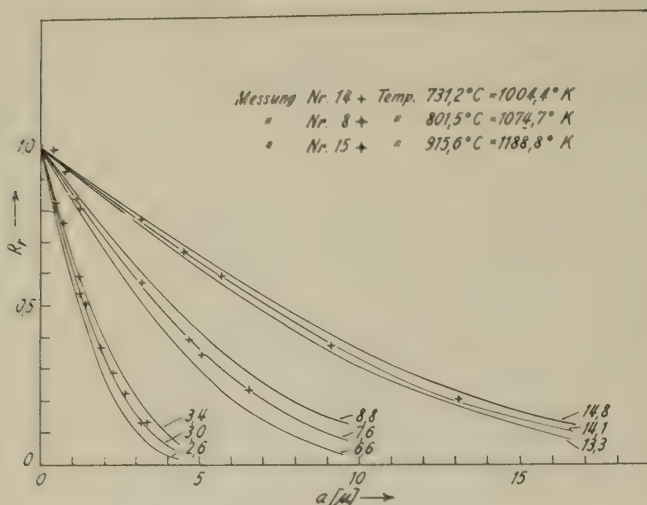


Fig. 5

Strahlungsabnahme  $R_r$  an der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Dicke  $a$  der abgehobenen Schicht (Gruzinsches Verfahren). Die an die Kurven angeschriebenen Parameter sind die Diffusionstiefen  $2\sqrt{D\tau}$  in  $\mu$ .

Tabelle I

Die Selbstdiffusionskonstante in Germanium (gemessen nach den Verfahren von STEIGMAN und GRUZIN)

Messung Nr.	Temp. (°C)	Temp. (°K)	$10^4/\text{Temp.}$ (°K <sup>-1</sup> )	DK nach STEIGMAN (cm <sup>2</sup> /sec)	DK nach GRUZIN (cm <sup>2</sup> /sec)	Probe
14	731,2	1004,4	9,956	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$8,0 \cdot 10^{-15}$	Einkr.
17	747,4	1020,6	9,798	—	$1,4 \cdot 10^{-14}$	Einkr.
12	751,0	1024,2	9,764	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	Einkr.
8	801,5	1074,7	9,305	$6,8 \cdot 10^{-14}$	$8,0 \cdot 10^{-14}$	Einkr.
2	829,5	1102,7	9,069	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	Einkr.
3	843,2	1116,4	8,957	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$2,7 \cdot 10^{-13}$	Einkr.
16	843,2	1116,4	8,957	—	$2,7 \cdot 10^{-13}$	Einkr.
10	849,8	1123,0	8,905	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-13}$	Einkr.
9	878,3	1151,5	8,684	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$7,0 \cdot 10^{-13}$	Einkr.
15	915,6	1188,8	8,412	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	Einkr.
18	764,0	1037,2	9,641	—	$2,54 \cdot 10^{-14}$	Vielkr.

Das Diffusionsverhalten in den polykristallinen Proben unterschied sich in keiner Weise von demjenigen der Einkristalle. Es wurde kein Beitrag von Korngrenzendiffusion beobachtet. In Tabelle I sind alle gemessenen Werte für  $D$  zusammengestellt.

### 3. Aktivierungsenthalpie $\Delta H_D$ und die Konstante $D_0$

In Figur 6 ist der Logarithmus des Selbstdiffusionskoeffizienten in Funktion des Kehrwertes der absoluten Temperatur aufgetragen.

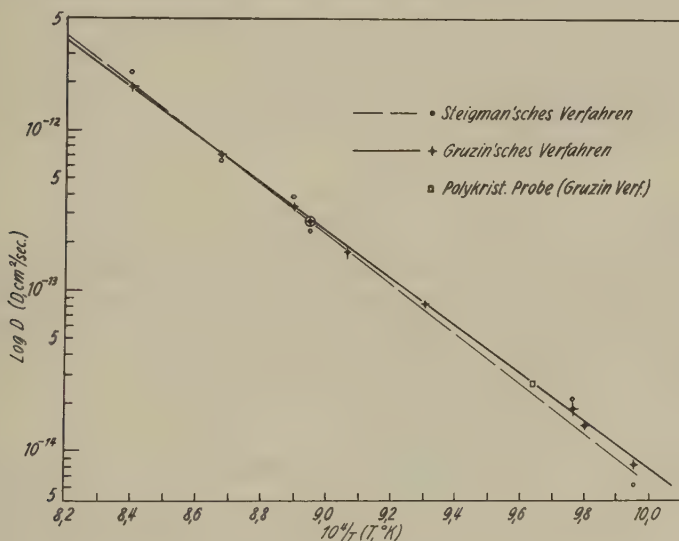


Fig. 6

Selbstdiffusionskonstante  $D$   
in Abhängigkeit des Kehrwertes der absoluten Temperatur  $T$ .

Tabelle II

Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_D$  und Konstante  $D_0$

Methode	$\Delta H_D$ (cal/Mol)	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /sec)
nach STEIGMAN . . . . .	$72500 \pm 2900$	$44 \pm 41$
nach GRUZIN . . . . .	$69400 \pm 440$	$10,8 \pm 2,4$
Schnittmethode . . . . . (LETAW <i>et al.</i> (I 56))	$68500 \pm 960$	$7,8 \pm 3,4$
Schnittmethode . . . . . (LETAW <i>et al.</i> (I 54))	73500	87



Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden die der Gleichung  $D = D_0 \exp(-\Delta H_D/RT)$  entsprechenden wahrscheinlichsten Werte für  $D_0$  und  $\Delta H_D$  gefunden. Sie sind in der Tabelle II zusammengestellt. Die wahrscheinlichen Fehler in  $D_0$  und  $\Delta H_D$  wurden nach der Methode von BIRGE (B 32) abgeschätzt. Sie sind ebenfalls in der Tabelle II aufgeführt.

## C. DISKUSSION

Die vorliegende Arbeit hatte drei Ziele: Erstens wollten wir Methoden und Apparaturen entwickeln, die sehr genaue Diffusionsmessungen erlauben, zweitens sollten systematische Fehler untersucht und nach Möglichkeit verhütet werden, und drittens wollten wir die Selbstdiffusionskonstante in Germanium messen.

### 1. Präzision

Um die drei Verfahren, die Gruzinsche, die Steigmansche und die Schnittmethode, zu vergleichen, wurden für die vorliegenden Resultate sowie diejenigen von LETAW *et al.* (L 54, L 56) die mittleren Fehler der Einzelmessungen abgeschätzt. Sie betragen  $\epsilon_G \approx 5\%$ ,  $\epsilon_{St} \approx 13\%$ ,  $\epsilon_{Sch} \approx 15\%$ . Es ist offensichtlich, dass das Gruzinsche Verfahren, wo immer es angewendet werden kann, die höchste Präzision erlaubt.

### 2. Systematische Fehler

Unsere beiden Messmethoden werden von systematischen Fehlern in entgegengesetzter Richtung und in verschiedenem Masse beeinflusst. Die gute Übereinstimmung der Resultate aus beiden Methoden zeigt, dass diese Fehler weitgehend behoben sind.

Das Ausmass dieser systematischen Fehler erwies sich als sehr eindrucklich in einem unserer ersten Versuche. Wir führten diese Messung unter den folgenden Bedingungen aus: Die Radioindikatoren wurden nur auf je einer quadratischen Fläche zweier Versuchsproben aufgedampft. Die beiden Proben wurden (mit den beiden radioaktiven Flächen aneinandergelegt) geglüht und anschliessend ausgemessen. Die nach unseren zwei Verfahren ermittelten Diffusionskonstanten waren um zwei Zehnerpotenzen verschieden, obschon beide Messungen wesentlich kleinere statistische Fehler aufwiesen. Wir fanden, dass die Wanderung von Radioindikatoren längs der Oberflächen für diese Diskrepanz verantwortlich ist. Etwa 30% des radioaktiven Germaniums befand sich auf ursprünglich unbedampften Flächen! Der störende Einfluss dieser Oberflächenwanderung («edge effect») wird bei der Ausmessung der Proben



nach dem Schnittverfahren oft «eliminiert», indem die seitlichen Oberflächen der Proben abgetragen werden (L 59).

Es scheint, dass systematische Fehler die Messresultate der Schnittmethode zu grösseren Werten verschieben (L 54). LETAW *et al.* (L 54, L 56) überwinden diese Schwierigkeit, indem sie von mehreren Messungen bei einer gegebenen Temperatur nur die kleinsten Resultate berücksichtigen. Die gute Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit den unsrigen zeigt, dass diese Methode zur Ausschaltung systematischer Fehler wirksam, jedoch eher willkürlich ist.

### 3. Die Messresultate

Die in dieser Arbeit gefundenen Werte für die Selbstdiffusionskonstante in Germanium sind in Tabelle I und Figur 4 zusammengestellt. Sie können in der Form

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{\Delta H_D}{R T} \right)$$

mit den in Tabelle II angegebenen Werten für  $D_0$  und  $\Delta H_D$  ausgedrückt werden. Diese Resultate stimmen gut mit denjenigen von LETAW *et al.* (L 56) überein, wie in Tabelle II gezeigt ist.

### 4. Theoretische Betrachtungen

Für den Leerstellenmechanismus im Kristallgitter kubischer Symmetrie lässt sich die Diffusionskonstante in der Form

$$D = g \cdot f \cdot c_L \cdot \Gamma \quad (7)$$

darstellen (S 55, C<sub>1</sub> 56).

Dabei sind:

$g$  Ein von Kristallgitter abhängiger Faktor. Im vorliegenden Falle ist er  $a^2/8$ , wobei  $a$  die Gitterkonstante bedeutet.

$f$  Der Korrelationsfaktor. Er berücksichtigt die Korrelation aufeinanderfolgender Sprünge eines Atoms. Er hängt vom Kristallgitter und dem Diffusionsmechanismus ab. Hier beträgt er  $1/2$  (nach COMPAAN und HAVEN (C<sub>1</sub> 56)).

$c_L$  Die relative Konzentration von Leerstellen.

$\Gamma$  Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Leerstelle einen Sprung ausführt.

Nach den Theorien über thermische Fehlordnung im Kristallgitter ist

$$c_L(p, T) = \exp \left( - \frac{\Delta G_F}{R T} \right) = \exp \left( \frac{\Delta S_F}{R} \right) \exp \left( - \frac{\Delta H_F}{R T} \right). \quad (8)$$

$\Delta G_F$ ,  $\Delta S_F$  und  $\Delta H_F$  sind die Änderungen der freien Enthalpie, der Entropie (ohne Mischentropie) und der Enthalpie, die mit der Bildung einer Leerstelle verbunden sind (grosse Verdünnung, das heisst Abwesenheit von Wechselwirkungen zwischen den Fehlstellen ist vorausgesetzt).

Die Sprungwahrscheinlichkeit  $\Gamma$  kann nach der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet werden. Eine klassische statistische Berechnung wurde von WERT (W 50) gegeben und kürzlich von VINEYARD (V 57) verfeinert. Beide Berechnungen geben für  $\Gamma$  den Ausdruck

$$\Gamma(p, T) = \tilde{\nu} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \tilde{\nu} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right). \quad (9)$$

$\Delta G^*$ ,  $\Delta S^*$  und  $\Delta H^*$  sind die Änderungen in der freien Enthalpie, der Entropie und der Enthalpie, wenn das in die Leerstelle einzuwandernde Atom adiabatisch in den Sattelpunkt zwischen seiner alten und neuen Lage gehoben wird. In der Wertschen Theorie ist  $\tilde{\nu}$  die Frequenz, mit der das zu wandernde Atom in seiner Ausgangslage in Richtung der Leerstelle schwingt. Es ist:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad {}^{15)}$$

$k$  ist eine Federkonstante  $M$  ist die Masse des wandernden Atoms

Man nimmt allgemein an, dass diese Frequenz von der gleichen Grössenordnung wie die Debyesche Frequenz ist.

Setzen wir (8) und (9) in (7) ein, so erhalten wir für  $D$  den Ausdruck

$$D = \frac{1}{16} a^2 \tilde{\nu} \exp\left(\frac{\Delta S_F + \Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_F + \Delta H^*}{RT}\right),$$

$$\Delta S_F + \Delta S^* = \Delta S_D, \quad \Delta H_F + \Delta H^* = \Delta H_D.$$

Falls  $a$ ,  $\tilde{\nu}$  und  $c_L(p, T)$  bekannt sind, können die Grössen  $\Delta G^*$ ,  $\Delta S^*$  und  $\Delta H^*$  bestimmt werden.

LETAW *et al.* (L 56) geben folgende Werte an (ohne Berücksichtigung der Sprungkorrlation):

$$\Delta S_F = 4 \text{ cal/Mol Grad}$$

$$\Delta H_F = 46\,300 \text{ cal/Mol}$$

$$\Delta S^* = 12 \text{ cal/Mol Grad}$$

$$\Delta H^* = 22\,200 \text{ cal/Mol}$$

<sup>15)</sup> Da  $\tilde{\nu}$  proportional zu  $M^{-1/2}$  ist, erwartet man für die Diffusion einen Isotopeneffekt. Er wurde tatsächlich für  $\text{Na}^{22}$  und  $\text{Na}^{24}$  in  $\text{NaCl}$  beobachtet (C 56).

Für  $c_L$  verwendeten sie die Resultate von MAYBURG (M 53), und die Debye Frequenz berechneten sie aus KESOMS (K 53) Messungen der spezifischen Wärme.

Die entsprechenden Werte für unsere Messungen nach GRUZIN sind:

$$\Delta S_F = 4 \text{ cal/Mol Grad}$$

$$\Delta H_F = 46\,300 \text{ cal/Mol}$$

$$\Delta S^* = 14 \text{ cal/Mol Grad}$$

$$\Delta H^* = 23\,100 \text{ cal/Mol}$$

Allerdings scheinen uns die Werte dieser einzelnen Summanden von  $\Delta S_D$  und  $\Delta H_D$  von geringer Zuverlässigkeit, da  $c_L$  nicht mit gleicher Präzision bekannt ist wie die Diffusionskonstante.

Herrn Prof. Dr. G. BUSCH der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich danken wir herzlich für sein förderndes Interesse und seine wertvollen Anregungen.

Äusserst wertvoll waren viele interessante Diskussionen und Anregungen von Herrn Dr. D. M. J. COMPTON des I.B.M. Research Center, Poughkeepsie, N. Y. Wir sind ihm dafür sehr verbunden.

### Literaturverzeichnis

- B 32 BIRGE, R. T., Phys. Rev. 40, 207 (1939).  
 B 57 BAKER, D. und YEMM, H., Brit. J. Appl. Phys. 8, 302 (1957).  
 C 56 CHEMLA, M., Ann. de Phys. Série 13, 7, 959 (1956).  
 C<sub>1</sub> 56 COMPAAN and HAVEN, Y., Trans. Farad. Soc. 52, 786 (1956).  
 F 56 FRANK, F. C. und TURNBULL, D., Phys. Rev. 104, 617 (1956).  
 G 52 GRUZIN, P. L., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 86, 289 (1952).  
 G 57 GUNTHER-MOHR, G. R. und TRIEBWASSER, S., I.B.M. J. Research Develop. 7, 84 (1957).  
 H 57 HART, W., Bull. Am. Phys. Soc. Series II, 2, 145 (1957).  
 H 58 HOBSTETTER, J. N., Progress in Metal Physics (Pergamon Press Ltd., London und New York 1958), Vol. 7, S. 1 ff.  
 J 42 JOHNSON, W. A., Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. 147, 331 (1942).  
 J 57 JOST, W., Diffusion (Verlag Steinhoff, Darmstadt 1957).  
 J 58 JAUMOT, F. E., A Bibliography of Diffusion of Gases, Liquids and Solids in Solids, 1890–1955, U. S. Atomic Energy Commission TID-3071 (1958).  
 K 53 KESOM, P. H. und PEARLMAN, N., Phys. Rev. 97, 1347 (1953).  
 K 55 KOHLRAUSCH, F., Praktische Physik (Verlag Teubner, Leipzig) 1, 36 (1955).  
 L 53 LE CLAIRE, A. D., Progress in Metal Physics (Interscience Publishers Inc.) 4, 280 (1953).  
 L 54 LETAW, H., SLIFKIN, L. und PORTNOY, W. M., Phys. Rev. 93, 892 (1954).  
 L<sub>1</sub> 54 LETAW, H. et al., Rev. Sci. Instr. 25, 864 (1954).

- L 56 LETAW, H., SLIFKIN, L. und PORTNOY, W. M., Phys. Rev. *102*, 636 (1956).  
L<sub>1</sub> 56 LOGAN, R. A., Phys. Rev. *101*, 1455 (1956).  
L 58 LING YUN WEI, A. F. O. S. R. TN-58-853 (1958).  
M 53 MAYBURG, S., Phys. Rev. *91*, 1015 (1953).  
M 54 MAYBURG, S., Phys. Rev. *95*, 38 (1954).  
M 57 MAKIN, S. M. *et al.*, Proc. Phys. Soc. *70B*, 545 (1957).  
M 58 MACKLIET, C. A., Phys. Rev. *109*, 1964 (1958).  
M 59 MALKOVICH, R. SH., Soviet Physics-Solid State *1*, 548 (1959).  
N 54 NEIMAN, N. B. und CHINAER, A. I., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. *96*, 315 (1954).  
P 55 PEISER *et al.*, x-ray diffraction by polycrystalline Materials, The Institute of Physics, London (1955).  
P 58 PENNING, P., Phys. Rev. *110*, 586 (1958).  
P 59 PENNING, P., Philips Res. Rept. *14*, 301 (1959).  
P<sub>1</sub> 59 PAXTON, W. und GONDOLF, E. G., Arch. Eisenhüttenwesen *30*, 55 (1959).  
S 39 STEIGMAN, J. *et al.*, Phys. Rev. *56*, 13 (1939).  
S 53 SHIRN, G. A. *et al.*, Acta Met. *1*, 513 (1953).  
S<sub>1</sub> 53 SARAF, B. L., Phys. Rev. *91*, 1216 (1953).  
S 55 SEEGER, A., Theorie der Gitterfehlstellen, Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Vol. VII/1, S. 383 (1955).  
S 56 SMITS, F. M. und MILLER, R. C., Phys. Rev. *104*, 1243 (1956).  
S 59 SCHWEINLER, H. C., J. Appl. Phys. *30*, 1125 (1959).  
T 56 TOMIZUKA, C. T. und SONDER, E., Phys. Rev. *103*, 1182 (1956).  
T 57 TWEET, A. G., Phys. Rev. *106*, 221 (1957).  
T 58 TWEET, A. G., J. Appl. Phys. *29*, 1520 (1958).  
T 59 TWEET, A. G., J. Appl. Phys. *30*, 2002 (1959).  
V 55 VAN DER MAESEN, F. und BRENKMAN, J. A., J. Electrochem. Soc. *102*, 222 (1955).  
V 57 VINEYARD, G. H., J. Phys. Chem. Solids *3*, 121 (1957).  
W 50 WERT, C. A., Phys. Rev. *79*, 601 (1950).  
W 59 WIDMER, H. und KIRSCH, J., Rev. Sci. Instr. *31*, 791 (1960).  
W 60 WIDMER, H. and GUNTHER-MOHR, G. R., in Vorbereitung.

# On the Time Arrow and the Theory of Irreversible Processes

by **Ta-You Wu**

National Research Council, Ottawa, Canada and  
Université de Lausanne, Suisse

and **Dominique Rivier**

Université de Lausanne, Suisse

(10. IV. 1961)

*Abstract.* In the existing theories of irreversible processes, the time arrow and the irreversibility are introduced by means of various specific assumptions. In a elementary discussion, it is shown that time arrow and irreversibility can be introduced by a general 'probability Ansatz', i.e. a relation between two sets of probabilities at two instants of time. This Ansatz leads directly to the Master equation. In the quantum theory, this Ansatz may be founded on the random-phase hypothesis which leads to the Pauli equation. Special attention is paid to the time reversal properties of the theories of irreversible processes with respect to the time symmetry of the underlying microscopic theories.

## I. Introduction

The statistical mechanical interpretation of the macroscopic irreversibility of the approach of a gas towards thermodynamic equilibrium is well known.

In the underlying *classical* microscopic theory, the basic LIOUVILLE equation is invariant upon the reversal of time and describes only reversible processes. In order to get a macroscopic view of the gas, the use of probability or statistical concepts is necessary; it enables one to formulate a theory of irreversible processes. This irreversibility pertains only to the probabilities in the macroscopic picture, and of course does not contradict the reversibility of molecular dynamics in the microscopic picture. Consider the GIBBS statistical ensemble method, for instance. Instead of the 'fine grained<sup>1)</sup>' distribution function  $D(q_1 \dots, q_N \dots, p_N, t)$  in the  $\gamma$ -space that satisfies the LIOUVILLE equation, one works with the «coarse grained<sup>1)</sup>»  $\bar{D}$  which is the average  $D$  over phase cells of non-vanishing finite dimensions  $\Delta q_1 \dots \Delta q_N \Delta p_1 \dots \Delta p_N$  representing the limits of feasibility of practical observations. It is by using this  $\bar{D}$ , which no

longer satisfies the LIOUVILLE equation, that the  $H$ -theorem is established. In order, however, to have a quantitative theory that will describe the macroscopically irreversible processes towards equilibrium, it is usual to introduce a specific Ansatz in one form or another. The older theory was that of BOLTZMANN, developed in the  $\mu$ -space. In recent years, there have been proposed other theories, notably those of BOGOLIUBOV and of KIRKWOOD. The basic assumptions in these classical theories are different, both in their forms and their physical meaning. In these macroscopic views, it seems hence of interest to see how closely is the use of probability concepts connected with the appearance of a time arrow and irreversibility.

In the underlying microscopic *quantum* theory, the fact that probabilities are introduced in a fundamental way through the uncertainty principle does not prevent on one hand the SCHROEDINGER equation to be invariant under the (WIGNER) time reversal. On the other hand KLEIN<sup>2)</sup> has shown that irreversibility may already be obtained with the quantum 'fine grained' distribution function *without* introducing a coarse-grained function, although a more satisfactory form of the  $H$  theorem does make use of the last one. Therefore also in quantum theory it appears of interest to investigate what kind of connection exists between the probability concepts and the appearance of a time arrow and irreversibility. It is the purpose of the present note to undertake this task in an elementary manner. Both in the classical and the quantum theory, we shall see the close relationship between the time arrow, irreversibility, and a general 'probability Ansatz', of a much less specific form than those introduced in the theories mentioned above. Incidentally, we shall discuss the occurrence of two equations representing irreversible processes, one towards the future and the other 'towards the past', the existence of which is a consequence of the symmetry in time of the basic theories—classical dynamics or quantum mechanics.

## II. Probability Ansatz and irreversibility

Before reviewing the basic assumptions in the physical theories we shall show that a theory containing a time arrow and describing irreversible processes can be founded on a 'probability Ansatz' of a very general form. By 'probability Ansatz' here, we mean a relation connecting two sets of probabilities at two instants of time.

Let  $w_k^0 = w_k(t^0)$  be a set of probabilities at time  $t^0$ , and  $w_k = w_k(t)$  be their values at time  $t$ . We require of the  $w_k^0$  and  $w_k$  the following properties

$$w_k^0 \geq 0, \quad \sum_k w_k^0 = 1; \quad w_k \geq 0, \quad \sum_k w_k = 1. \quad (1)$$



Let us assume that there exists a 'transition probability'  $A_{ik}$  from  $k$  at  $t^0$  to  $i$  at  $t$ , and let us make the probability Ansatz

$$w_i(t) = \sum_k A_{ik} w_k(t^0). \quad (2)$$

The  $A_{ik}$  must then satisfy the following requirements

$$\sum_k A_{ik} = 1, \quad \sum_i A_{ik} = 1 \quad (3)$$

and

$$0 \leq A_{ik} \leq 1. \quad (3a)$$

Three inferences can now be drawn from this probability Ansatz.

(i) *The probability Ansatz defines an arrow of time*

Let us assume that the inverse matrix  $A^{-1}$  of  $A$  in (2) exists\*) and let us try to calculate the  $w_k^0$  from the  $w_i$  by inverting (2):

$$w_k(t^0) = \sum_i A_{ki}^{-1} w_i(t). \quad (4)$$

From  $A^{-1}A = 1$  and (3), it follows that  $A_{ik}^{-1}$  also have the properties (3). But from these and (3a), it also follows that

$$0 \leq A_{ik}^{-1} \leq 1$$

is not satisfied (except for  $A_{ik} = A_{ik}^{-1} = \delta_{ik}$ , which however is a case of no physical interest). Thus in (4)  $A_{ik}^{-1}$  does not describe a 'transition probability' and in this sense the relation (2) giving  $w_i$  in terms of  $w_k^0$  cannot be inverted to give  $w^0$  in terms of the  $w$ 's).

Following an initial idea of STUECKELBERG<sup>4)</sup> and with the aid of an inequality relation due to GIBBS, from (1)–(3), PAULI<sup>5)</sup> proved in a very simple manner the following relation

$$-\sum_k w_k \log w_k \geq -\sum_k w_k^0 \log w_k^0 \quad (5)$$

which again shows the presence of a definite order, or arrow, in the two instants  $t^0$  and  $t$ .

The above result depends only on the form of the probability relation (2), quite irrespective of the specific physical meaning of the probabilities  $w$ . For example, we may think of the  $w_k$  as the probability that a random variable  $x$  has the value  $x_k$ . But in the theory of gases, the  $w_k$  may be

\*) If  $A^{-1}$  does not exist, the probability Ansatz (2) defines certainly an arrow of time.

identified with the average  $\bar{D}$  over the phase cell  $\prod_i \Delta x_i \Delta p_i$  at a point in the  $\gamma$ -phase space of the system. In this case the relation (5) then acquires a very important meaning: on identifying the entropy  $S$  with the expression  $-\sum_k w_k \log w_k$ , we obtain the law of increasing entropy in the direction of time from  $t^0$  to  $t$ .

$$S(t) \geq S(t^0). \quad (6)$$

ii) *The probability Ansatz leads to the Master equation describing the evolution of the  $w_k$ 's*

From (2) and (3), on calling  $t - t^0 = \Delta t$ , we obtain

$$w_i - w_i^0 = \sum_k (A_{ik} w_k^0 - A_{ki} w_i^0). \quad (7)$$

On writing

$$A_{ik} = a_{ik} \Delta t, \quad \Delta t > 0 \quad (8)$$

where  $a_{ik}$  are the transition probabilities per unit time, (7) becomes (dropping the index  $^0$ )

$$\frac{\Delta w_i}{\Delta t} = \sum_k (a_{ik} w_k - a_{ki} w_i) \quad (9)$$

which states that  $w_i$  is increased by the transitions from all states  $k$  to the state  $i$ , and is decreased by the transitions from the state  $i$  to all other states  $k$ . (7) or (9), is known as the Master equation. Both are not invariant upon the reversal of time.

One may note that (7) is of the same form as the Master equation for a Markovian chain<sup>6</sup>). For a stochastic variable capable of taking on a set of discrete values  $x_k$ , the conditional probability  $P(x_k, n) \equiv P(x_j | x_k, n)$  that  $x$ , having the value  $x_j$  at time  $t = t^0$ , has the value  $x_k$  at time  $t = t^0 + n \Delta t$  ( $\Delta t$  being the interval between two successive observations of  $x$ ), is given by the equation

$$P(x_i, n+1) - P(x_i, n) = \sum_k [P(x_k, n) Q(x_k, x_i) - P(x_i, n) Q(x_i, x_k)] \quad (10)$$

where  $Q(x_k, x_i) \equiv P(x_k | x_i, l)$  is the transition probability from  $x_k$  to  $x_i$  in the time interval  $\Delta t$ . The reason for the similarity between (10) and (7) is of course the similarity between the Ansatz (2) and the SMOLUCHOWSKI law for stochastic processes.

iii) *The existence of the 'symmetric' probability Ansatz*

While (2) defines a time arrow and cannot be inverted into (4) without losing its probability meaning, it appears important to note that instead of (2) the following probability Ansatz

$$w_i(\tau) = \sum_k A_{ik} w_k(\tau^0) \quad (2a)$$

can be made, where

$$\tau^0 = t^0; \quad \tau = \tau^0 + \Delta\tau = t^0 - \Delta t = -t + 2t^0 \quad (11)$$

$\tau$  increases 'towards the past'. By writing as in (8)

$$A_{ik} = a_{ik} \Delta\tau, \quad \Delta\tau > 0 \quad (8a)$$

one gets the Master equation

$$\frac{\Delta w_i}{\Delta\tau} = \sum_k (a_{ik} w_k - a_{ki} w_i) \quad (9a)$$

which is symmetric to (9) and, of course, incompatible with it.

### III. Classical theories of irreversible processes

In the theory of BOLTZMANN developed in the  $\mu$ -space, the basic hypothesis is the *Stosszahlansatz* according to which the *probable* number of collisions in the time interval  $\Delta t$  in the volume element  $\Delta r$  between molecules having velocities between  $v_i$  and  $v_i + \Delta v_i$  and those between  $v_k$  and  $v_k + \Delta v_k$  is

$$g_{ik} \bar{f}_k \bar{f}_i b \, db \, d\varphi \cdot \Delta r \, \Delta v_i \, \Delta v_k \, \Delta t \quad (12)$$

where  $\bar{f}_k = \bar{f}(r, v_k, t)$ ,  $\bar{f}_i = \bar{f}(r, v_i, t)$ ,  $\varphi$  is the 'impact azimuth',  $b$  the impact parameter and  $g_{ik} = |v_i - v_k|$ . This leads to the BOLTZMANN equation

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial t} + v_i \frac{\partial \bar{f}}{\partial x_i} = \int dv_k d\varphi db \cdot b g_{ik} [\bar{f}'_k \bar{f}'_i - \bar{f}_k \bar{f}_i] \quad (13)$$

where  $\bar{f}'_i = \bar{f}(r, v'_i, t)$ , the  $v'_i$  being the velocities after collision.

That (12) is an Ansatz of a probability nature can be seen from the following considerations. In the first place, in order that (12) may represent the probable number of collisions, the elements  $\Delta t$ ,  $\Delta r$ ,  $\Delta v_i$ ,  $\Delta v_k$  must not be arbitrarily (vanishingly) small, and the  $\bar{f}_i$ ,  $\bar{f}_k$  must consequently be taken to mean some kind of 'coarse-grained' functions, i.e., the average values of the 'fine-grained'  $f_i$ ,  $f_k$  over the phase cells  $\Delta r_i \Delta v_i$ ,  $\Delta r_k \Delta v_k$  and the interval  $\Delta t$ . In the second place, the BOLTZMANN equation (13) is seen to be a special form of (9). In fact by making the specialization

$$w_i \rightarrow \bar{f}(r, v_i, t)$$

and

$$\sum_k a_{ki} \rightarrow \int dv_k d\varphi db \cdot b g_{ik} \bar{f}(r, v_k, t)$$

the integral on the right is seen to be the transition probability of  $\bar{f}_i$  due to binary collisions with all particles  $k$  in state  $\bar{f}_k$ .

The BOLTZMANN equation (13) is seen to be non-invariant under reversal time: upon replacing  $t$  by  $-t$  (13) becomes in fact a particular instance of (9a), physically meaningless (see section V, vii, below). Equation (13) is not a dynamical equation giving a microscopic description; because of the probability (Stosszahl) Ansatz (12), it deals with the probable values  $\bar{f}_i, \bar{f}_k$  in the macroscopic view. It has a definite time arrow and describes irreversible processes in that direction of time. It is the failure to emphasize this probability nature that has led to such objections as that of the 'Umkehrinwand' of LOSCHMIDT and of the 'Wiederkehrinwand' of ZERMELO.

In the more recent theory of BOGOLIUBOV<sup>7)</sup>, the time arrow, and consequently the irreversibility, are introduced by the 'initial' or 'asymptotic' condition for the weakening of the correlation effect among particles with the increase in interparticle distances:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S_{-t}^{(s)} \left[ F_s(q_1 \dots q_s, p_1 \dots p_s; S_t^{(1)} F_1(t)) - \prod_i^s S_t^{(1)} F_1(q_i, p_i, t) \right] = 0 \quad (14)$$

where  $S_{-t}^{(s)}$  is the operator of a canonical transformation generated by the Hamiltonian  $H_s$  of the  $s$ -particle subsystem of the  $N$ -particle system, tracing the system  $s$  backward in time for an interval  $t$ . The limit  $t \rightarrow \infty$  means that  $t$  be long compared with the duration of a collision. The functions  $F_s, s = 1, \dots, N$ , satisfy the system of equations known as the BORN-GREEN-BOGOLIUBOV-KIRKWOOD-YVON hierarchy which is equivalent to the LIOUVILLE equation and hence invariant upon time reversal. The Ansatz (14) now introduces the time arrow and the theory is no longer invariant upon time reversal. In fact, to the first order in gas density, the equation for  $F_1(q, p, t)$  reduces, upon some approximations\*), to the BOLTZMANN equation (13). That the time arrow is introduced by (14) can be seen from the calculations of BOGOLIUBOV in obtaining the 'generalized BOLTZMANN equation' for  $F_1$ , but this has recently been brought out more explicitly by COHEN and BERLIN<sup>8)</sup>. These authors have shown that if one reverses the direction of time in (14), i.e., assumes the correlation to vanish *in the future* instead of *in the past*, then the equation for  $F_1$  would have become a 'BOLTZMANN equation' that describes irreversible processes towards equilibrium in the past. Such an Ansatz correspond to (2a). Thus we may say that the Ansatz (14) is a kind of generalized 'Stosszahlansatz' of a probability nature, i.e. equivalent to a special case of (2).

\*) Mainly very low density of particles and substitution of one *step* function for the short or long range forces.

In the theory of KIRKWOOD<sup>9)</sup>, the passage from the LIOUVILLE equation to the BOLTZMANN equation is effected by an averaging of  $f_i$  over finite phase cells, a 'time-smoothing', and a product Ansatz for the two-particle correlation function, playing a role similar to (14). The time arrow and irreversibility of the resulting BOLTZMANN equation are again the consequences of the probability Ansatz of the type (2) for the macroscopic description.

#### IV. Quantum theory of irreversible processes

Let us consider now the problem of irreversibility and time arrow from the quantum theory point of view. Let  $\psi(q, t^0) = \psi^0$  be the state of a system at an arbitrary instant of time that we shall call  $t^0$ . Let  $\psi = \psi(q, t)$  be the state at a later instant  $t = t^0 + \Delta t$ . Let the Hamiltonian of the system be  $H = H_0 + H_1$  where  $H_1$  describes some perturbation interaction, responsible for establishment of equilibrium via transitions between eigenstates of  $H_0$ . Let  $\psi^0$  and  $\psi$  be expanded in the complete set of stationary states  $\varphi_k(q)$  of  $H_0$  with eigenvalues  $E_k$ :

$$\begin{cases} \psi(q, t^0) = \sum_k \psi_k(t^0) \varphi_k(q) \exp\left(-\frac{i E_k t^0}{\hbar}\right), \\ \psi(q, t) = \sum_k \psi_k(t) \varphi_k(q) \exp\left(-\frac{i E_k t}{\hbar}\right). \end{cases}$$

The amplitudes  $\psi_k(t^0)$  and  $\psi_k(t)$  are connected by the unitary operator  $U$

$$\psi_i(t) = \sum_k U_{ik} \psi_k(t^0). \quad (15)$$

Then

$$\psi_i(t) \psi_i^*(t) = \sum_k U_{ik} U_{ik}^* \psi_k(t^0) \psi_k^*(t^0) + \sum_{k \neq l} U_{ik} U_{il}^* \psi_k(t^0) \psi_l^*(t^0). \quad (16)$$

The

$$|U_{ik}(t^0, t)|^2 = A_{ik}(t^0, t) = A_{ik}(\Delta t) \quad (17)$$

are the transition probabilities in the time interval  $\Delta t$ . The unitarity of  $U$  guarantees the relations

$$\sum_i |\psi_i(t)^2| = \sum_i |\psi_i(t^0)|^2 = 1.$$

Consider now an ensemble of  $N$  similar systems and form the density matrix

$$\varrho_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \psi_i^{(\alpha)} \psi_j^{(\alpha)*} = \overline{\psi_i \psi_j^*} \quad (18)$$

where the bar indicates the average over the systems of the ensemble. Now, as a consequence of the axioms of quantum mechanics, the wave function of a state always contains an undeterminable phase factor. Let this phase factor be absorbed in the amplitudes  $\psi_k^0$  and  $\psi_k$  in (15). On averaging (16) over the systems of the ensemble, one usually assumes that<sup>10)</sup>

$$\varrho_{ij}(t^0) = \overline{\psi_i(t^0) \psi_j^*(t^0)} = 0 \quad \text{for } i \neq j. \quad (19)$$

This assumption, known as the *random-a priori-phase hypothesis* (R.P.H.), is not only plausible on account of the random distribution of the (unknown) phases of the  $\psi_k^{(\alpha)}(t^0)$  but even seems unavoidable, for otherwise, instead of

$$\varrho_{ii}(t) = \sum_k A_{ik}(\Delta t) \cdot \varrho_{kk}(t^0) \quad (20)$$

which results from (16), (18) and (19), one would have obtained for the probability density  $\varrho_{ii}(t)$  an expression which would depend on the fundamentally undeterminable phases differences of  $\psi_j^{(\alpha)}(t^0)$  and  $\psi_i^{(\alpha)}(t^0)$  and such a result would have been outside the realm of quantum mechanics<sup>11)</sup>.

The relation (20) is seen to be of the same form as the probability Ansatz (2). In the classical theory, the Ansatz (2) on the probabilities depends on the necessity of the adoption of the macroscopic view by introducing phase cells of finite (i.e., non-vanishing) size. In the quantum theory, the finite size of the phase cells is already a consequence of the uncertainty principle. The R.P.H. may therefore be regarded as the quantum equivalent of the Ansatz (2).

From (20), in the same way as (5) is established from (2)–(4), we readily obtain the law of increasing entropy

$$S(t) \geq S(t^0)$$

if

$$S(t) \equiv S_f(t) \equiv - \sum_k \varrho_{kk}(t) \log \varrho_{kk}(t) \quad (21)$$

is the 'fine-grained' entropy, as defined by KLEIN<sup>2)</sup>).

For small  $\Delta t$  (but large compared with the microscopic periodic times of the individual systems),  $U_{ki}$  can be calculated according to the pertur-

\*) It is known (TOLMAN, ref. 1, the footnote p. 461) that a complete statistical treatment of the problem uses a «coarse-grained» entropy,  $S_c = - \sum_K w_K \log w_K$ ,

with  $w_K = 1/n \sum_{i=1}^n \varrho_{ki} \varrho_{ki}$  averaged over a group of  $n$  states between which macroscopic measurement cannot distinguish. The transition from  $S_f$  to  $S_c$  is then obtained through an argument which is essentially the same as that already used in the classical theory (see section III) and which, for this reason, is no longer relevant to the present section. See also PAULI and FIERZ's paper<sup>12)</sup>.



bation theory of DIRAC and  $A_{ik}$  may be shown to be equal to  $a_{ik} \Delta t$ . From (20), with (17), we obtain, as in (9)

$$\frac{\Delta \varrho_{ii}}{\Delta t} = \sum_k (a_{ik} \varrho_{kk} - a_{ki} \varrho_{ii}) \quad (22)$$

which is known as the Master, or the PAULI equation<sup>13)</sup>.

Thus by making the R.P.H. (19) at any arbitrary instant  $t^0$  of time, one can calculate, or predict, the  $\varrho_{ii}$  at a *later* instant or time by (20) or (22). Either of these equations, however, does *not* permit one to calculate the  $\varrho_{ii}(t^0)$  from the  $\varrho_{ii}(t)$ . We have seen that the relation (4) obtained by inverting (2) has no probability meaning. Here in quantum mechanics, the reason for this can be made more explicit. In order to calculate the  $\varrho_{ii}(t^0)$  from an observation of  $\varrho_{kk}(t)$ , at the time  $t$ , *one must make the R.P.H. at the instant  $t$* , as is obvious simply by inverting  $t$  and  $t^0$  in the argument leading to (20).

But fundamentally, the necessity of the R.P.H. at time  $t$  for calculating  $\varrho_{ii}(t^0)$  from  $\varrho_{kk}(t)$  is a consequence of the connection between the R.P.H. and *the measurement of the 'fine-grained entropy  $S_f$ '*: in fact the R.P.H. at a given time, let say  $t^0$ , may be thought as the necessary result of the measurement at that thime  $t_0$  of *the 'fine-grained' entropy  $S_f$  as given by (21)*. This may be seen in two ways as follows:

In the first place, in order that  $S_f(t^0) = \sum_k \varrho_{kk}(t^0) [-\log \varrho_{kk}(t^0)]$  is to be interpreted as an expectation value of a physical quantity at the time  $t_0$ , it is necessary that  $\varrho_{ik}(t_0) = 0$  for  $i \neq k$ . For, then only,  $S_f(t^0)$  may be written as  $S_f(t^0) = \text{Tr} [\varrho \cdot (-\log \varrho)] (t^0)$ .

In the second place, in order to find  $S_f(t^0)$  from *observations* at the time  $t^0$ , it is necessary to *measure*  $\log \varrho_{kk}(t^0)$  or  $\varrho_{kk}(t^0)$ . And this imply the measurement of the complete set of observables  $E$  (which completely defines the eigenstates  $\langle q | E_k, t^0 \rangle = \varphi_k(q) e^{-(i E_k t^0)/\hbar}$ ) on each system ( $\alpha$ ) of the ensemble. Immediately after this measurement, the system ( $\alpha$ ) is in the state  $| E^{(\alpha)}(t^0) \rangle$ , and the density matrix is then given by [we find it convenient to use here DIRAC's notation instead of the conventional one]:

$$\begin{aligned} \varrho_{mn}(t^0) &\equiv \langle E_m | \varrho(t^0) | E_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{(\alpha)} \langle E_m | E^{(\alpha)} \rangle (t^0) \langle E^{(\alpha)} | E_n \rangle (t^0), \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \delta_m^{(\alpha)}(t^0) \cdot \delta_n^{(\alpha)}(t^0) \end{aligned}$$

*which is always diagonal*. As time goes on, transitions due to  $H_1$  occur according to (15), and non-diagonal terms appear, so that at a later time  $t > t^0$  one has on one hand

$$\text{Tr} [\varrho(t) \log \varrho(t)] = \text{Tr} [\varrho(t^0) \log \varrho(t^0)]$$

but, on the other hand

$$S_f(t) \equiv - \sum_k \varrho_{kk}(t) \log \varrho_{kk}(t) \geq - \sum_k \varrho_{kk}(t^0) \log \varrho_{kk}(t^0) \equiv S_f(t^0)$$

for, obviously,  $S_f(t) \neq \text{Tr} [\varrho(t) \log \varrho(t)]$  if  $\varrho(t)$  is not diagonal.

In order to *measure*  $S_f$  at the time  $t$ , one has to *measure* again the complete set of observables  $E$  at that time  $t$ , to get

$$\varrho_{mn}(t) = \frac{1}{N} \sum_{(\alpha)} \langle E_m | E^{(\alpha)} \rangle (t) \langle E^{(\alpha)} | E_n \rangle (t) = \frac{1}{N} \sum_{(\alpha)} \delta_m^{(\alpha)}(t) \delta_n^{(\alpha)}(t)$$

*which is again diagonal!* In the sense given above, the R.P.H. at time  $t$  is equivalent to the measurement of the 'fine-grained' entropy  $S_f$  at the time  $t$ . This emphasizes the prominent rôle of *the measurement for introducing irreversibility in quantum theory*<sup>14</sup>.

In order to compute  $\varrho_{ii}(t^0)$  from  $\varrho_{kk}(t)$ , one uses the inverse of (15) and rewrites (16) in the form

$$|\psi_i(t)|^2 = \sum_k A_{ik} |\psi(t^0)|^2 + \sum_m C_{im} |\psi_m(t)|^2 + \sum_{m \neq n} D_{imn} \psi_m(t) \psi_n^*(t) \quad (23)$$

where

$$D_{imn} = \sum_{l \neq j} U_{il} U_{ml}^* U_{ij}^* U_{nj}, \quad C_{im} = D_{imm}.$$

On making the R.P.H. at time  $t$ , namely

$$\varrho_{mn}(t) = \overline{\psi_m(t) \psi_n^*(t)} = 0$$

one gets a matrix equation

$$\varrho'(t^0) = A^{-1} (1 - C) \varrho(t) \quad (24)$$

which is seen to be different from the inverse of (20), namely  $\varrho(t^0) = A^{-1} \varrho(t)$ . This last relation has no probability meaning, just as (4). On the other hand, the entropy

$$S'(t^0) = - \sum \varrho'_{kk}(t^0) \log \varrho'_{kk}(t^0)$$

calculated at time  $t^0$  from the R.P.H. at time  $t$  will satisfy the relation  $S'(t^0) \geq S(t)$ , but is different from  $S(t^0)$  (see fig. 1).

While (20), or (22), has a definite time arrow and is meaningful only in the direction in which the entropy increases, it should be possible, by virtue of the invariance of the SCHROEDINGER equation upon the WIGNER time reversal (time reversal and complex conjugation of the equation),

to formulate the symmetrical theory with the time arrow in the opposite direction to that in (20). This is done in (24), but can be put in a more symmetric form, similar to (2a) and (9a).

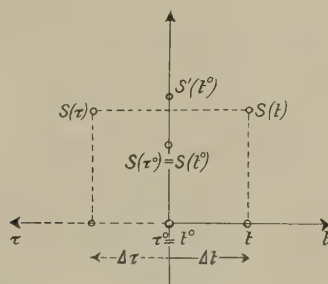


Fig. 1

Entropy probable values  $S(t)$  and  $S(\tau)$ , given the measured value  $S(t^0) = S(\tau^0)$ , and entropy probable value  $S'(t^0)$ , given the measured value  $S(t)$ .

Let us start again from any arbitrary instant which we shall call  $t^0 = \tau^0$ , and let be  $\tau = \tau^0 + \Delta\tau = t^0 - \Delta t = 2t^0 - t$  an earlier instant,  $\tau$  increasing towards the past. From the invariance of the SCHROEDINGER equation, we have, similarly to (15) and (16):

$$\psi_i(\tau) = \sum_k U_{ik}^* \psi_k(\tau^0) \quad (15a)$$

and

$$\psi_i(\tau) \psi_i^*(\tau) = \sum_k U_{ik}^* U_{ik} \psi_k(\tau^0) \psi_k(\tau^0) + \sum_{k \neq l} U_{ik}^* U_{il} \psi_k(\tau^0) \psi_l(\tau^0). \quad (16a)$$

On making the R.P.H. (19), we get as in (20)

$$\varrho_{ii}(\tau) = \sum_k B_{ik} \varrho_{kk}(t^0) \quad (20a)$$

where the  $B_{ik}(\Delta\tau) = |U_{ik}(\Delta t)|^2$  are the same function of  $\Delta\tau$  as the  $A_{ik}(\Delta t)$  are of  $\Delta t$  in (17).

In the same way as in (21), we get this time (see fig. 1)

$$S(\tau) \geq S(\tau^0), \quad (21a)$$

For 'small'  $\Delta\tau$ , we have

$$B_{ik} = a_{ik} \Delta\tau, \quad \Delta\tau > 0$$

and

$$\frac{\Delta\varrho_{ii}}{\Delta\tau} = \sum_k (a_{ik} \varrho_{kk} - a_{ki} \varrho_{ii}) \quad (22a)$$

which is of the same form in  $\tau$  as (22) is in  $t$ . (20a) and (22a) are special cases of the general relations (2a) and (9a). It should be emphasized that (20a), or (22a), is valid only for the calculation, or 'postdiction', of the state at an *earlier* instant from the present (arbitrary) instant at which the R.P.H. is made. As (2a) and (9a), (20a) and (22a) become meaningless if the direction of time is reversed.

## V. Summary and Remarks

The above results (21) and (21a) which state that, starting from any arbitrary instant of time one will find a greater (at least equal) entropy in either the future or the past, must be carefully interpreted. We shall summarize the theory and its interpretation in the following propositions:

(i) *Starting from a probability observation* at any arbitrary instant of time, we may ask for the *probable* behavior of a system either at a *later*, or at an *earlier* time. At these two questions, the answers given by (20) to (22) and (20a)–(22a) respectively, are symmetrical. This symmetry in the *possibility* of making either choice in the direction of time and in the *resulting equations* is inherent in the symmetry in time of the basic theories namely, classical dynamics and quantum mechanics.

(ii) *This irreversibility pertains only to the probabilities* concerning this state of the system. Equation (20), or (4), gives a definite prediction of the *probable* result of an observation on the system. There is no conflict between the prediction of a probable increase in entropy and any fluctuation in an actual observation.

(iii) The two choices of the time arrow are, however, mutually exclusive in the sense that (20) is valid only for the prediction of the system at a later time, while (20a) is valid only for making a 'postdiction' — i.e. a statement about an earlier time, on the basis of the information at the (arbitrary) present instant.

(iv) Let us assume that a measurement of the 'fine-grained' entropy is made at an arbitrary instant, say  $t = t^0$ . Equations (20), (21) predict a greater (at least equal) entropy at any later instant  $t > t_0$ , let us say  $t_1$ . Let us assume that a second measurement of the fine-grained entropy is made on the system at  $t_1$ . Its *probable* value is given by (20) or (21) and the same equations predict the *probable* value of  $S_f$  at a time  $t > t_1$ , let say  $t_2$ . Equation (21) tells us that  $S(t^0) \leq S(t_1) \leq S(t_2)$ . This procedure can be continued to later times. By making the intervals  $t_1 - t_0, t_2 - t_1 \dots$  'small' (but not arbitrary small), we may picture the entropy 'curve' from the instant  $t = t^0$  as a sequence of points, which begins at  $t = t^0$  and increases at later times, as indicated by the solid curve in Figure 2. But if an inquiry is made about the values of  $S(\tau)$  at *earlier* instants, we have

to use Equation (20a) and (21a) and we shall obtain an exactly symmetrical, but independent and separate, branch for the entropy 'curve', as indicated by the dotted curve in Figure 2.

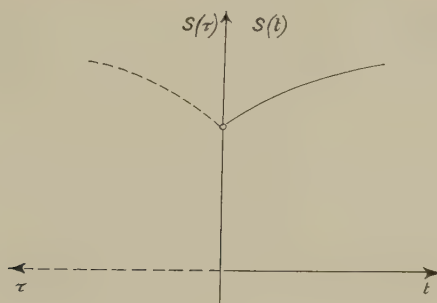


Fig. 2  
Symmetrical 'entropy curves'

(v) From (ii) and (iv), it follows that (22) and (22a) are mutually exclusive of each other and that they do not imply

$$\frac{\Delta q_{ii}}{\Delta t} = \frac{\Delta q_i}{\Delta \tau} = 0$$

for equilibrium for the system.

(vi) If (20a)–(22a) 'postdict' that a system approaches an equilibrium state in the past in an irreversible manner, it is not to be interpreted to mean that a certain state of the system at present has *arisen from* an equilibrium state in the long, long past. To describe the evolution *from the past to the present*, one must use equations (20)–(22) which, however, do *not* describe a change from an equilibrium to a non-equilibrium state, but always describe an irreversible and monotonic approach to the equilibrium state.

(vii) While the two directions of time are on equal footing according to the basic theory (see (i) above), the 'postdiction' about an increase in entropy towards the *past* cannot be verified by comparison with observation, in the same way as a prediction about the future can be verified by observation. In fact, it is difficult to give any operational meaning to the 'postdicted' probabilities for the past. Thus, at least on the basis of our built-in biological time arrow, only (20)–(22), describing irreversible evolutions towards equilibrium in the future in the ordinary sense, are of practical significance.

## VI. Acknowledgment

The writers take great pleasure in expressing their appreciation to Professor E. C. G. STUECKELBERG and Mr. C. PIRON for many stimulating and clarifying discussions, and to the Fonds National Suisse de la Recherche scientifique for a Visiting Professorship granted to one of them (W) at the University of Lausanne.

## References

- <sup>1)</sup> Cf. article by P. and T. EHRENFEST, in *Encycl. der math. Wissenschaften* Vol. 4; R. C. TOLMAN, *Principles of Statistical Mechanics*, Oxford Univ. Press (1938).
- <sup>2)</sup> KLEIN, *Z. Phys.* **72**, 767 (1931), see also R. C. TOLMAN, ref. 1, the footnote p. 461.
- <sup>3)</sup> A. RAMAKRISHNAN, article in *Handb. d. Physik*, III/2, Springer (1959).
- <sup>4)</sup> E. C. G. STUECKELBERG, *Helv. Phys. Acta* **25**, 577 (1952).
- <sup>5)</sup> W. PAULI, quoted in ref. 4. Also M. INAGAKI, G. WANDERS and C. PIRON, *Helv. Phys. Acta* **27**, 71 (1954).
- <sup>6)</sup> Cf. article by G. E. UHLENBECK, in M. KAC, *Probability and Related Topics in Physical Sciences*, Interscience Publ., New York (1959).
- <sup>7)</sup> N. N. BOGOLIUBOV, *J. of Physics USSR*, **10**, 265 (1946).
- <sup>8)</sup> E. D. G. COHEN and T. H. BERLIN, *Physica* **26**, 717 (1960).
- <sup>9)</sup> J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.* **14**, 180 (1946); **15**, 72 (1947); article in *Transport Processes in Statistical Mechanics*, Interscience Publ., New York (1958).
- <sup>10)</sup> R. C. TOLMAN, ref. 1, p. 349; also D. TER HAAR, *Rev. Mod. Phys.* **27**, 289 (1955).
- <sup>11)</sup> A. MÜNSTER, *Prinzipien der statischen Mechanik*, article in *Handb. d. Physik* III/2, Springer (1959).
- <sup>12)</sup> W. PAULI und M. FIERZ, *Z. Physik* **106**, 572 (1937).
- <sup>13)</sup> W. PAULI, article in *Probleme d. Moderne Physik* (Sommerfeld Festschrift, 1928); also article by L. VAN HOVE, in *La théorie des gaz neutres et ionisés* (Les Houches), Hermann, Paris (1960).
- <sup>14)</sup> J. VON NEUMANN, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, Berlin 1932, Kap. V.



## Quantum Theory in Real Hilbert Space III: Fields of the 1<sup>st</sup> kind (Linear Field Operators)

by **E. C. G. Stueckelberg, M. Guenin, C. Piron and H. Ruegg\***  
(Universities of Geneva and Lausanne)

(3. V. 1961)

*Abstract:* The method of RHS (real Hilbert space, see<sup>1)2)</sup>) is applied to the free scalar and spinor fields. We remark, that *two kinds of fields exist*:

*Fields of the 1<sup>st</sup> kind commute with  $\tilde{J}$  ( $\rightarrow i = \sqrt{-1}$  in CHS (complex Hilbert space)). In CHS, they are linear operators.*

*Fields of the 2<sup>nd</sup> kind anti-commute with  $\tilde{J}$ . In CHS, they are anti-linear operators.*

The general formulas of this article are valid for both cases. In this publication, only the fields of the 1<sup>st</sup> kind are explicitly discussed. The relation between *statistics* and *strong time reflection* (CT) are clarified. Furthermore, a concise formulation of *contragredient four-spinors* is given. Some well known formulas are explicitly restated in RHS in order to show the difference between fields of the 1<sup>st</sup> kind and fields of the 2<sup>nd</sup> kind<sup>3)</sup>.

### § 1. Field Operators

We consider the *scalar field*  $w(x)$  ( $\neq w^T(x)$ ) and the *N-component spinor field*  $\psi^A(x)$  ( $\neq \psi^{TA}(x)$ ,  $AB \dots = 12 \dots N$ ). Field operators satisfy the *wave equation*

$$(\square - M^2) w(x) = (\square - M^2) \psi^A(x) = 0, \quad (1.1)$$

$$\square = -\text{sig}(g^{nn}) g^{\alpha\beta} \partial_\alpha \partial_\beta = \Delta - \partial_t^2,$$

$$\Delta = \sum_1^d (\partial_i)^2; \quad d = n - 1; \quad \partial_n = \partial_t. \quad (1.2)$$

Observables  $F^{\alpha \dots}(x)$  are *bi-linear forms* in  $w(x)$  and  $\tilde{w}^T(x)$  (or  $\psi^A(x)$  and  $\tilde{\psi}^{TA}(x)$ ) and their derivatives (involving numbers or  $\tilde{J}$ -dependent operators):

$$w_\alpha(x) = \partial_\alpha w(x); \quad \psi_\alpha^A(x) \equiv \partial_\alpha \psi^A(x). \quad (1.3)$$

There exist two kinds of observables,  $F^{(1)\alpha \dots}(x)$  and  $F^{(2)\alpha \dots}(x)$ , depending on whether the transposed field operator operates *after* ( $F^{(1)}$ ) or *before* ( $F^{(2)}$ )

---

\*) Supported by the Swiss National Research Fund.

the untransposed operators. Observables are *symmetric operators* in RHS ( $F^T = F$ ), which *commute* with  $\check{J}$ . From

$$[A \ B, C] = A [B, C]_{\mp} \pm [A, C]_{\mp} B \quad (1.4)^*$$

follows, that fields either *commute* (fields of the 1<sup>st</sup> kind)

$$[\check{J}, w(x)] = 0; \quad [\check{J}, \psi^A(x)] = 0 \quad (1.5, 1^{\text{st}} \text{k.})$$

or *anti-commute* (fields of the 2<sup>nd</sup> kind) with  $\check{J}$ .

$$(\check{J}, \bar{w}(x)) = 0; \quad (\check{J}, \bar{\psi}^A(x)) = 0. \quad (1.5, 2^{\text{nd}} \text{k.})^* **$$

Using the operators

$$\check{J} = j \times 1, \quad \bar{K} = k \times 1, \quad \check{L} = l \times 1 \quad (1.6)$$

where  $j$ ,  $k$  and  $l$  are the pseudoquaternions (see I A-4.9), one concludes from (we write  $w$ , for  $w$  and  $\psi^A$ )

$$w = 1 \times w_{(r)} + j \times w_{(i)} + k \times w_{(k)} + l \times w_{(l)} \quad (1.7)$$

(a form analogous to (I A-2.3)) and its transposed, that only

$$w = 1 \times w_{(r)} + j \times w_{(i)} \quad (1.8, 1^{\text{st}} \text{k.})$$

or

$$\bar{w} = k \times w_{(k)} + l \times w_{(l)} = (1 \times w_{(k)} + j \times w_{(i)}) (k \times 1) = \bar{w} \bar{K} \quad (1.8, 2^{\text{nd}} \text{k.})$$

can occur in the bilinear forms defining observables. *The present article is essentially restricted to fields of the 1<sup>st</sup> kind.* However some formulas, valid for either kind of fields are included. The discussions of fields of the 2<sup>nd</sup> kind is reserved to a later publication (see <sup>3</sup>)).

For either kind of field, a *phase transformation*

$$'w(x) = e^{\lambda \check{J}} w(x); \quad 'w^T(x) = w^T(x) e^{-\lambda \check{J}} \quad (1.9)$$

leaves the observables invariant.

## § 2. Quantization of the scalar field

We look for an observable  $\theta^{\alpha\beta}(x)$ , from which  $\check{H}_{\mu}$  and  $\check{M}_{\mu\nu}$  may be constructed (see (I 0.25), (I 0.27)). In principle, bilinear observables, for example the scalar

$$F^{(1)}(x) = w^T(x) w(x) \quad (2.1)$$

\*)  $[A, B] = [A, B]_{-} = AB - BA$ ;  $(A, B) = [A, B]_{+} = AB + BA$ .

\*\*) Operators with a  $-$  ( $\bar{K}, \bar{L}, \bar{w}, \dots$ ) anti-commute with  $\check{J}$ .

transform according to

$$\begin{aligned} {}'F^{(1)}({}'x) &= (O_{(L)}^{-1} w^T({}'x) O_{(L)}) (O_{(L)}^{-1} w({}'x) O_{(L)}) = \\ &= F^{(1)}(L^{-1} {}'x) = F^{(1)}(x) \end{aligned} \quad (2.2)$$

if

$${}'w({}'x) = O_{(L)}^{-1} w({}'x) O_{(L)} = e^{\lambda \check{J}} w(L^{-1} {}'x). \quad (2.3)$$

For infinitesimal transformations, the phase  $\lambda$  must be zero. The proper Lorentz-group  $\{L_{(\text{cont})}\}$ , is therefore generated in RHS by (I 5.6) with

$$[\check{J} \check{H}_\mu, w(x)] = -w_\mu(x), \quad (2.4)$$

$$[\check{J} \check{M}_{\mu\nu}, w(x)] = -[x_\mu, \partial_\nu] w(x). \quad (2.5)$$

Thus, fields of the 1<sup>st</sup> kind transform like scalar observables. (For fields of the 2<sup>nd</sup> kind, it is essential that  $\check{J}$  is *inside* of the commutators (2.4) and (2.5)!) For pseudochronous and pseudochorous transformations, a phase factor may occur.

We have, for the most general  $\theta^{\alpha\beta}$ , the form:

$$\theta^{\alpha\beta} = \alpha_1 \theta^{(1)\alpha\beta} + \alpha_2 \theta^{(2)\alpha\beta}, \quad (2.6)$$

$$\theta^{(1)\alpha\beta}(x) = (w^{T\alpha} w^\beta + w^{\beta T} w^\alpha - g^{\alpha\beta} (w_\rho^T w^\rho + M^2 w^T w)) (x), \quad (2.7^{(1)})$$

$$\theta^{(2)\alpha\beta}(x) = (w^\alpha w^{T\beta} + w^\beta w^{T\alpha} - g^{\alpha\beta} (w_\rho w^{T\rho} + M^2 w w^T)) (x) \quad (2.7^{(2)})$$

and (2.4) takes the form

$$\begin{aligned} & -[\check{J} \check{H}_\mu, w(y')] = \\ &= -\int d\check{\sigma}_\alpha(y) \{ \alpha_1 [\check{J} (w^{T\alpha} w_\mu) (y), w(y')] + \alpha_2 [\check{J} (w^\alpha w_\mu^T) (y), w(y')] \\ & \quad + \alpha_1 [\check{J} (w_\mu^T w^\alpha) (y), w(y')] + \alpha_2 [\check{J} (w_\mu w^{T\alpha}) (y), w(y')] \} \\ & + \int d\check{\sigma}_\mu(y) \{ \alpha_1 [\check{J} (w_\alpha^T w^\alpha) (y), w(y')] + \alpha_2 [\check{J} (w^\alpha w_\alpha^T) (y), w(y')] \} \\ & + M^2 \int d\check{\sigma}_\mu(y) \{ \alpha_1 [\check{J} (w^T w) (y), w(y')] + \alpha_2 [\check{J} (w w^T) (y), w(y')] \} \\ & \equiv w_\mu(y'). \end{aligned} \quad (2.8)$$

We chose  $\tau(y) = \tau(y') = 0$  i.e.  $y$  and  $y'$  are events on the same hyper-surface with a time like normal  $\check{\nu}^\alpha(y)$  ( $d\check{\sigma}^\alpha(y) = \check{\nu}^\alpha(y) d\sigma(y)$ ;  $(\check{\nu}^\alpha \check{\nu}_\alpha)(y) = \text{sig}(g^{nn})$ ).  $w$ ,  $w_\mu$ ,  $w_\mu^T$  and  $w^T$  being linearly independent, all terms, except

the first and fourth terms, have to cancel out. In particular, the last integral proportional to  $M^2$  has to vanish. This leads to:

$$\alpha_1 [\check{J}(w^T w)(y), w(y')] + \alpha_2 [\check{J}(w w^T)(y), w(y')] = 0, \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} -\alpha_1 [\check{J}(w^{T\alpha} w_\mu)(y), w(y')] - \alpha_2 [\check{J}(w_\mu w^{T\alpha})(y), w(y')] = \\ = \check{\delta}^\alpha(y y') w_\mu(y). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Where  $\check{\delta}^\alpha(y y')$  is the (pseudo)chronous  $\delta$ -function on the surface  $\tau(y) = 0$ :

$$\check{\delta}^\alpha(y y') = \check{\delta}^\alpha(y' y); \quad \int d\check{\sigma}_\alpha(y) \check{\delta}^\alpha(y' y) f(y) = f(y'). \quad (2.11)$$

In order that the 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> term cancel against the second integral, the symmetry condition, compatible with (2.11)

$$\int d\check{\sigma}_\mu(y) \check{\delta}_\alpha(y y') f(y) = \text{sig}(g^{\mu n}) (\check{v}_\mu \check{v}_\alpha)(y') f(y') \quad (2.12)$$

must be satisfied. (2.9) and (2.10) are necessary conditions for (2.4). We may integrate these two conditions, using the *pseudo)chronous invariant number*, defined by

$$\check{D}^0(x y) = \check{D}^0(x - y) = -\check{D}^0(y x), \quad (2.13)$$

$$(\square_x - M^2) \check{D}^0(x y) = 0, \quad (2.14)$$

$$\check{D}^0(y y') = 0; \quad \partial_\alpha^y \check{D}^0(y y') = -\check{\delta}_\alpha(y y') \quad (2.15^*)$$

obtaining

$$\alpha_1 [\check{J} w^T(x) w(z), w(y')] + \alpha_2 [\check{J} w(z) w^T(x), w(y')] = \check{D}^0(x y') w(z). \quad (2.16)$$

A somewhat lengthy calculation shows, that (2.16) is a sufficient condition for (2.5). The CR (commutation relation) (2.16) (although more general) is analogous to the CR proposed by GREEN<sup>4</sup>) and VOLKOV<sup>5</sup>) for spinor fields (see (8.8)).

Let us consider fields of the 1<sup>st</sup> kind. Applying (1.4), we find:

$$\begin{aligned} & \check{J} \alpha_1 \{w^T(x) [w(z), w(y)]_\mp \pm [w^T(x), w(y)]_\mp w(z)\} + \\ & + \check{J} \alpha_2 \{w(z) [w^T(x), w(y)]_\mp \pm [w(z), w(y)]_\mp w^T(x)\} = \\ & = \check{D}^0(x y) w(z). \end{aligned} \quad (2.17, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

\*) The particular choice  $\tau(y) = y^n - y'^n = 0$ ,  $\check{d}\check{\sigma}_\alpha(y) = (00 \dots 0 d^{\check{\alpha}} y)$ ;  $\check{\delta}^\alpha(y y') = (00 \dots 0 \delta(\vec{y} - \vec{y}'))$  leads to the usual definition of  $\check{D}^0(x y)$  (metric (6.14)).

The most simple solution is

$$\boxed{[w(x), w(y)]_{\mp} = 0} \quad (2.18, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

$$\check{J} [w^T(x), w(y)]_{\mp} = \check{D}^0(x, y) \quad (2.19, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

$$\boxed{\pm \alpha_1 + \alpha_2 = 1} \quad (2.20, 1^{\text{st}} \text{ k. } \mp)$$

It will be more convenient to write (2.19) in the more usual form:

$$\boxed{\check{J} [w(x), w^T(y)]_{\mp} = \pm \check{D}^0(x, y)} \quad (2.19, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

### § 3. The Charge Operator for Scalar Fields

The observables

$$\check{j}^{(1)\alpha}(x) = ((\check{J} w)^T w^{\alpha} + w^T \alpha (\check{J} w)) (x), \quad (3.1^{(1)}) *$$

$$\check{j}^{(2)\alpha}(x) = -(\check{J} w w^T \alpha + w^{\alpha} (\check{J} w)^T) (x) \quad (3.1^{(2)}) *$$

satisfy the continuity equation. We form:

$$\check{j}^{\alpha}(x) = \beta_1 \check{j}^{(1)\alpha}(x) + \beta_2 \check{j}^{(2)\alpha}(x) \quad (3.2)$$

defining thus a  $\tau(y)$ -independent scalar

$$Q = \beta_1 Q^{(1)} + \beta_2 Q^{(2)} = \int d\sigma_{\alpha}(y) \check{j}^{\alpha}(y) \quad (3.3)$$

called the *charge*  $Q$ . If we require, that the phase transformation (1.9) is an orthogonal transformation in RHS

$${}'w(x) = O^{-1}(\lambda) w(x) O(\lambda) = e^{\lambda \check{J}} w(x), \quad (3.4)$$

$$O(\lambda) = e^{\check{J} \lambda Q}. \quad (3.5)$$

We need the CR:

$$\begin{aligned} -[\check{J} Q, w(y')] &= \\ &= -\int d\sigma_{\alpha}(y) \{ \beta_1 [(\check{J}(\check{J} w)^T w^{\alpha})(y), w(y')] + \beta_1 [(\check{J} w^T \alpha \check{J} w)(y), w(y')] + \\ &+ \beta_2 [(w w^T \alpha)(y), w(y')] - \beta_2 [(\check{J} w^{\alpha} (\check{J} w)^T)(y), w(y')] \} \equiv \check{J} w(y'). \end{aligned} \quad (3.6)$$

\*) The signes have been chosen so as to give, for fields of the 1<sup>st</sup> kind:

$$\check{j}^{(1)\alpha}(x) = \check{J}^{-1} (w^T w^{\alpha} - w^T \alpha w) (x), \quad (3.1^{(1)}, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

$$\check{j}^{(2)\alpha}(x) = \check{J}^{-1} (w w^{\alpha T} - w^{\alpha} w^T) (x). \quad (3.1^{(2)}, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

For fields of the 1<sup>st</sup> kind, this condition reduces to

$$\begin{aligned}
 -[Q, w(y')] &= \\
 &= \int d\check{\sigma}_\alpha(y) \{ \beta_1 [\check{J}(w^T w^\alpha)(y), w(y')] - \beta_2 [\check{J}(w^\alpha w^T)(y), w(y')] - \\
 &\quad - \beta_1 [\check{J}(w^T w^\alpha)(y), w(y')] + \beta_2 [\check{J}(w w^T)(y), w(y')] = \\
 &= \int d\check{\sigma}_\alpha(y) \check{\delta}^\alpha(y y') w(y) = w(y'). \quad (3.6, 1^{\text{st}} \text{ k.})
 \end{aligned}$$

Comparison with (2.16) shows, that the first two terms do not contribute if  $\beta_1 = \lambda \alpha_1$  and  $\beta_2 = -\lambda \alpha_2$ , while the second two terms equal the integral in the third member, if

$$\beta_1 = \alpha_1, \quad \beta_2 = -\alpha_2. \quad (3.7, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

Thus, even for the general CR (2.16),  $Q$  defined by (3.7) is the generator of the infinitesimal phase transformation for fields of the 1<sup>st</sup> kind.

#### § 4. Charge Conjugation for the Scalar Field of the 1<sup>st</sup> kind

For fields of the 1<sup>st</sup> kind and for the most simple CR's (2.18<sub>-</sub>) and (2.19<sub>-</sub>), follows that:

$$'w(x) = O_{(C)}^{-1} w(x) O_{(C)} = w^T(x), \quad (4.1)$$

$$'w^T(x) = O_{(C)}^{-1} w^T(x) O_{(C)} = w(x) \quad (4.1)^T$$

is an orthogonal transformation in RHS. The CR's lead to BE-statistics. In other words:  $O_{(C)}$ -covariance requires BE-statistics. We have further:

$$O_{(C)}^{-1} \theta^{(1)\alpha\beta}(x) O_{(C)} = \theta^{(2)\alpha\beta}(x), \quad (4.2^{(1)})$$

$$O_{(C)}^{-1} \theta^{(2)\alpha\beta}(x) O_{(C)} = \theta^{(1)\alpha\beta}(x). \quad (4.2^{(2)})$$

Thus, choosing  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1/2$  in (2.20<sub>-</sub>), we find, that

$$\theta^{\alpha\beta}(x) = \frac{1}{2} (\theta^{(1)\alpha\beta} + \theta^{(2)\alpha\beta})(x) \quad (4.3)$$

is invariant with respect to  $O_{(C)}$ . Furthermore, from

$$O_{(C)}^{-1} \check{j}^{(1)\alpha}(x) O_{(C)} = \check{j}^{(2)\alpha}(x), \quad (4.4^{(1)})$$

$$O_{(C)}^{-1} \check{j}^{(2)\alpha}(x) O_{(C)} = \check{j}^{(1)\alpha}(x) \quad (4.4^{(2)})$$



follows, that on account of (3.7) and (3.3)

$$O_{(C)}^{-1} Q O_{(C)} = -Q \quad (4.5) *$$

i.e.  $\check{j}^\alpha$  and  $Q$  change sign under  $O_{(C)}$ .

We may now define two kinds of time reversal

(1)  $T \rightarrow O_{(T)}$ , *weak time reversal* ( $T$ )

$$'w('x) = O_{(T)}^{-1} w('x) O_{(T)} = w(T^{-1} 'x) \quad (4.7) **$$

with respect to which  $\check{j}^\alpha(x)$  is a pseudochronous vector, and  $Q$  a scalar;

(2)  $T \rightarrow O_{(C)} O_{(T)} \equiv O_{(CT)}$ , *strong time reversal* ( $CT$ )

$$'w('x) = O_{(CT)}^{-1} w('x) O_{(CT)} = w^T(T^{-1} 'x) \quad (4.8)$$

with respect to which  $j^\alpha(x)$  is an (ortho)vector and  $\check{Q}$  a pseudochronous scalar.

The second definition seems more appropriate because *classical particle theory* (see STUECKELBERG<sup>8</sup>)) defines

$$j^\alpha(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda \dot{z}^\alpha(\lambda) \delta(x - z(\lambda)),$$

$$\dot{z}^\alpha(\lambda) = \frac{d}{d\lambda} z^\alpha(\lambda); \quad (\dot{z}_\alpha \dot{z}^\alpha)(\lambda) = \text{sig}(g^{nn}),$$

$$\check{Q} = \int d\sigma_\alpha(y) \check{j}^\alpha(y) = \text{sig}(\dot{z}^n(\lambda)).$$

Thus  $O_{(C)}$ -covariance or strong time reversal ( $O_{(CT)}$ )-covariance decide for BE-statistics in the case of scalar fields (see SCHWINGER<sup>6</sup>) and PAULI<sup>7</sup>)).

## § 5. The Development of the Scalar Field (1<sup>st</sup> kind) in Terms of Positive Frequency Wave Packet Operators

Let us define integral operators  $\Omega$  and  $\Omega^{1/2}$ , operating on space functions  $f(\vec{x})$  which vanish sufficiently strong for  $|\vec{x}| \rightarrow \infty$ :

$$\Omega f(\vec{x}) = (M^2 - \Delta)^{1/2} f(\vec{x}) = \int d^d y \Omega(|\vec{x} - \vec{y}|) f(\vec{y}), \quad (5.1)$$

$$\Omega^{1/2} f(\vec{x}) = (M^2 - \Delta)^{1/4} f(\vec{x}) = \int d^d y \Omega^{1/2}(|\vec{x} - \vec{y}|) f(\vec{y}). \quad (5.2)$$

---


$$*) \quad O_{(C)}^{-1} \check{j}^\alpha(x) O_{(C)} = -\check{j}^\alpha(x). \quad (4.6)$$

\*\*)  $'x = Tx \rightarrow \{x^i = x^i; x^n = -x^n\}$ .  $T^{-1} = T$ . The arbitrary phase factor may be left out.

The kernels  $\Omega(|\vec{z}|)$  are essentially Hankel functions decreasing  $\propto \exp(-|M||\vec{z}|)$  for  $|\vec{z}| \gg |M|^{-1}$ . We note especially

$$\int d^d x g(\vec{x}) \cdot \Omega f(\vec{x}) = \int d^d x g(\vec{x}) \Omega \cdot f(\vec{x}) = \int d^d x (\Omega^{1/2} g) (\Omega^{1/2} f)(\vec{x}). \quad (5.3)^*$$

In terms of  $\Omega$ , we define *two denumerable sets*  $\{u', u'', \dots, u^{(e)}, \dots\}$  and  $\{v', v'', \dots, v^{(e)}, \dots\}$  of *positive frequency wave packet operators* (PFWP's) depending but on the operator  $\check{J}$  and vanishing for  $|\vec{x}| \rightarrow \infty$ . They satisfy:

$$-\partial_t u'(\vec{x}, t) = \partial^n u'(x) = \check{J} \Omega u'(\vec{x}, t). \quad (5.4)$$

These sets are *normalised* in terms of 'matrix elements'

$$j^\alpha(u', v')(x) = -j^\alpha(v', u')(x) = \frac{1}{2} \check{J}^{-1} (u'(\cdot \partial^\alpha - \partial^\alpha \cdot) v')(x), \quad (5.5)^*$$

$$Q(u', v') = \int (d\check{\sigma}_\alpha j^\alpha(u', v'))(y) = \frac{1}{2} \check{J}^{-1} \int d^d y (u'(\cdot \partial^n - \partial^n \cdot) v')(y) = \\ -\frac{1}{2} \int d^d y (u'(\cdot \Omega - \Omega \cdot) v')(\vec{y}, t) = 0, \quad (5.6)$$

$$Q(u''^T, u') = -Q(u', u''^T) = \frac{1}{2} \int d^d y (u''^T(\cdot \Omega + \Omega \cdot) u')(\vec{y}, t) = \\ = \int d^d y ((\Omega^{1/2} u''^T) (\Omega^{1/2} u'))(\vec{y}, t) \equiv \delta_{u'' u'} \geq 0. \quad (5.7)$$

Furthermore, each set is *complete* if the  $\check{J}$  dependent operators:

$$\mathbf{S}_{u'} u'(x) u'^T(y) = D^+(xy) = D^+(x-y), \quad (5.8^+)$$

$$\mathbf{S}_{u'} u'^T(x) u'(y) = D^-(xy) = D^-(x-y) = D^+(xy) = D^{+T}(xy) \quad (5.8^-)$$

depend but on  $x-y$  and are invariant with respect to the subgroup  $\{L_{(\text{ochr})}\}$ . A PF-solution  $f^+(x)$  of the wave equation may be expanded in terms of one of the sets:

$$f^+(x) = \mathbf{S}_{u'} u'(x) f_u^+ = \frac{1}{2} \check{J}^{-1} \int d\check{\sigma}_\alpha(y) D^+(xy) (\cdot \partial_y^\alpha - \partial_y^\alpha \cdot) f^+(y). \quad (5.9^+)$$

For NF-solutions:

$$f^-(x) = \mathbf{S}_{v'} v'^T(x) f_v^- = -\frac{1}{2} \check{J}^{-1} \int d\check{\sigma}_\alpha(y) D^-(xy) (\cdot \partial_y^\alpha - \partial_y^\alpha \cdot) f^-(y) \quad (5.9^-)$$

\*) Operators  $\partial^\alpha, \Omega$  (with point on the left) operate, in the usual way, *to the right*. Operators  $\partial^\alpha, \Omega$  (with point on the right) operate *to the left*.

holds. The general solution of the wave equation may be written as

$$\begin{aligned} w(x) &= 2^{-1/2} \left( \mathbf{S}_{u'} a_{u'} u'(x) + \mathbf{S}_{v'} b_{v'}^T v'^T(x) \right) = \\ &= - \int d\check{\sigma}_\alpha(y) \check{D}^0(x y) (\partial_y^\alpha - \partial_y^\alpha) w(y) = \\ &= \int d\check{\sigma}_\alpha(y) (-\partial_x^\alpha \check{D}^0(x y) \cdot w(y) - \check{D}^0(x y) w^\alpha(y)) \end{aligned} \quad (5.10)$$

with

$$\check{D}^0(x y) = \frac{1}{2} \check{J} (D^+ - D^-) (x y) = -\check{D}^0(y x) = \check{D}^0(x y). \quad (5.11)$$

A comparison, for  $x = y'$ , shows, that the *pseudochronous number* (5.11) is identical with the number defined by (2.13), (2.14) and (2.15).

The CR's, resp. ACR's (2.18) and (2.19) imply

$$[a_{u'}, a_{u''}]_{\mp} = [b_{v'}^T, b_{v''}^T]_{\mp} = [a_{u'}, b_{v''}^T]_{\mp} = 0, \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} [a_{u'}, a_{u''}^T]_{\mp} &= \pm \delta_{u' u''}; & [b_{v'}^T, b_{v''}^T]_{\mp} &= \mp \delta_{v' v''}; \\ [a_{u'}, b_{v''}]_{\mp} &= 0. \end{aligned} \quad (5.13)$$

As  $a_{u'}$ ,  $a_{u'}^T$ , and  $a_{u'}^T a_{u'}$  are positive operators, (5.13<sub>+</sub>) contains an algebraic contradiction. This is PAULI's<sup>9)</sup> argument for excluding ACR's and FD-statistics for scalar fields.

The CR's can be satisfied in terms of the creation- ( $a^T$ ) and annihilation-( $a$ )-operators:

$$a = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & . \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & . \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & . \\ . & . & . & . & . \end{pmatrix}; \quad a^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & . \\ 1 & 0 & 0 & . \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & . \\ . & . & . & . \end{pmatrix}; \quad N = a^T a = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & . \\ 0 & 1 & 0 & . \\ 0 & 0 & 2 & . \\ . & . & . & . \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

writing

$$\left. \begin{aligned} a_{u(e)} &= 1 \times (1 \times 1) \times (1 \times 1) \times \cdots \times (a \times 1) \times (1 \times 1) \times \cdots \\ b_{v(e)} &= 1 \times (1 \times 1) \times (1 \times 1) \times \cdots \times (1 \times a) \times (1 \times 1) \times \cdots \end{aligned} \right\} \quad (5.15)$$

The eigenvalues of  $N_{u'} = a_{u'}^T a_{u'}$  are the non-negative integers and the charge has the form

$$Q = \mathbf{S}_{u'} \left( N_{u'} + \frac{1}{2} \right) - \mathbf{S}_{v'} \left( N_{v'} + \frac{1}{2} \right) = \mathbf{S}_{u'} N_{u'} - \mathbf{S}_{v'} N_{v'}. \quad (5.16)$$

No 'zero-point charge' appears because a 1 to 1 correspondance between the sets  $\{u'\}$  and  $\{v'\}$  can be established.

Charge conjugation can be written explicitly, if the sets  $\{u'\}$  and  $\{v'\}$  are chosen *identical*:

$$\begin{aligned} 'a_{u'} &= O_{(C)}^{-1} a_u, O_{(C)} = b_{v'}, \\ 'b_{v'} &= O_{(C)}^{-1} b_v, O_{(C)} = a_u, \end{aligned} \quad (5.17)$$

from which:

$$O_{(C)} = O_{(C)}^{-1} = O_{(C)}^T \quad (5.18)$$

follows. The operator is

$$O_{(C)} = \prod_{u'} e^{-\pi/2 (a_u^T b_{v'} - b_v^T a_{u'})} e^{\pm \check{J} \pi N_{u'}}. \quad (5.19)$$

In order to quantize explicitly  $\check{H}_\mu$ , denumerable sets, satisfying

$$\begin{aligned} \partial^\alpha u'(x) &\cong \check{J} \check{k}'^\alpha u'(x), \\ \check{k}'_\alpha \check{k}'^\alpha + M^2 &= 0; \quad \check{k}'^n \geq |M| \end{aligned} \quad (5.20)$$

have to be chosen. Taking in account some additional orthogonality relations, one finds

$$\check{H}^\mu \cong \mathbf{S}_{u'} \left( N_{u'} + \frac{1}{2} \right) \check{k}'^\mu + \mathbf{S}_{v'} \left( N_{v'} + \frac{1}{2} \right) \check{k}'^\mu. \quad (5.21)$$

(5.21) is symmetric for particle and antiparticle states. Aside from the infinite 'zero-point contribution', the energy spectrum has a lower limit: Thus, thermo-statistics with a positive absolute temperature can be applied<sup>10</sup>).

## § 6. Dual Spin-Spaces

In this section we deal exclusively with real and complex numbers: we distinguish between  $\varphi^A$  *contravariant* (ctr) and  $\chi_A$  *covariant* (cov) *spinors*.

$\varphi^A$  and  $\chi_A$  are two dual, N-dimensional *spin spaces* (SS). We shall distinguish between (real) RSS and (complex) CSS. The general case being CSS, all symbols  $\varphi^A$ ,  $\chi_A$ , ... should be written as  $\widehat{\varphi}^A$ ,  $\widehat{\chi}_A$ , ... For any complex number

$$\widehat{\varrho} = \varrho_{(r)} + i \varrho_{(i)} \rightleftharpoons \varrho = \varrho(\check{J}) = \varrho_{(r)} + \check{J} \varrho_{(i)} \quad (6.1)^*)$$

gives the relation between the complex number  $\widehat{\varrho}$  and the  $\check{J}$ -dependent operator  $\varrho = \varrho(\check{J})$  (see I, Annex 2).

\*) We shall use  $\widehat{\varrho}$ ,  $\widehat{\sigma}$ , ... for complex numbers (resp. for  $\check{J}$ -dependent operators) and  $\lambda$ ,  $\mu$ , ... for real numbers.

SS or  $A$ -space is related to physical space-time or  $\alpha$ -space by a *mixed  $A$ -space bi-spinor  $\alpha$ -space vector*  $\gamma^{\alpha A}_B$ , satisfying

$$\gamma^{\alpha A}_C \gamma^{\beta C}_B + \gamma^{\beta A}_C \gamma^{\alpha C}_B = 2 g^{\alpha\beta} \gamma^0_A \quad (6.2)$$

or, in matrix notation

$$(\gamma^\alpha, \gamma^\beta) = 2 g^{\alpha\beta} \gamma^0, \quad (6.2 \text{ M})^*$$

where  $\gamma^0_A = \delta^A_B$  is the identity bi-spinor. (6.2) with  $\widehat{\gamma}^{\alpha A}_B$  is an *algebraic equation* and, with  $\gamma^{\alpha A}_B$ , it is an *operator equation* depending but on  $j$ . Two contragredient spinors allow to define a scalar  $\chi \varphi = \chi_A \varphi^A$  and a vector  $\chi \gamma^\alpha \varphi = \chi_A \gamma^{\alpha A}_B \varphi^B$  in  $\alpha$ -space.

We resume, without proof and references, a number of well known theorems:

(1) The ring  $\Gamma = \{\gamma^r\}$ ,  $r = 0, \alpha, [\alpha_1 \alpha_2], \dots, [\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n] = 1, 2, \dots, 2^n$  is formed from the totally antisymmetric  $\alpha$ -space tensors

$$\begin{aligned} \gamma^{\alpha_1 \dots \alpha_\nu} &= \gamma^{[\alpha_1 \dots \alpha_\nu]} = (\nu!)^{-1} \sum_P (-1)^P P(\gamma^{\alpha_1} \dots \gamma^{\alpha_\nu}) = \\ &= \gamma^{\alpha_1} \dots \gamma^{\alpha_\nu} \text{ if all } \alpha_1 \dots \alpha_\nu \text{ are different.} \end{aligned} \quad (6.3 \text{ M})^{**}$$

The subsets  $\Gamma^{(\nu)} = \{\gamma^{\alpha_1 \dots \alpha_\nu}\}$  contain  $\binom{n}{\nu}$  independent elements.

(2) Two irreducible representations of (6.2)  $\gamma^\alpha$  and  $\gamma^\alpha$  are related by

$$\gamma^\alpha S = S \gamma^\alpha \quad (6.4 \text{ M})$$

where  $S$  is either the zero matrix or a non-singular square matrix. In particular, for  $n = 2m$  (even), all irreducible representations are *equivalent* i.e. we have

$$\gamma^\alpha = S \gamma^\alpha S^{-1}; \quad S = \{S^A_A\}; \quad N = N. \quad (6.5 \text{ M})$$

For  $n = 2m + 1$ , two non equivalent representations exist. A matrix  $S$  commuting with the  $n \gamma^\alpha$ 's of an irreducible representation is always of the form:

$$[S, \gamma^\alpha] = 0; \quad S = \varrho \gamma^0. \quad (6.6 \text{ M})$$

Furthermore if  $S$  and  $S'$  satisfy (6.5 M), we have

$$S' = \varrho S. \quad (6.7 \text{ M})$$

\*) Matrix multiplication is always a *contraction over contragredient spinor indices*. Formulas with (... M) are matrix identities.

\*\*)  $\sum_P$  implies summation over all  $\nu!$  permutations  $P$  of  $\alpha_1 \dots \alpha_\nu$  with  $(-1)^P = +(-)1$  for even (odd) permutations.

(3) For  $n = 2m$ , the  $2^n$  elements of the ring  $\Gamma = \{\gamma^r\}$  are linearly independent.

(4) The relation

$$\gamma^r \gamma^s = \varepsilon^{rs} \gamma^t; \quad t = t(rs); \quad \varepsilon^{rs} = \pm 1 \quad (6.8 \text{ M})$$

holds.

(5) If an irreducible representation of (6.2) for  $n = 2m$  is found, we may form

$$\gamma_{n+1} = \varrho \gamma^{12 \dots n}, \quad \varrho = 1 \text{ or } \tilde{J} \quad (6.9 \text{ M})$$

and thus obtain an irreducible representation for  $n = n + 1 = 2m + 1$ , because

$$(\gamma_{n+1}, \gamma^\alpha) = 0; \quad \alpha = 12 \dots 2m; \quad (\gamma_{n+1})^2 = \gamma^0. \quad (6.10 \text{ M})$$

(6) The number  $\xi^r$  in

$$(w. s.) \gamma_r \gamma^r = \xi^r \gamma^0 = \xi^{(v)} \gamma^0 \quad (6.11 \text{ M})^*$$

depends but on the set  $\Gamma^{(v)}$  and takes the values

$$\xi^{(v)} = (-1)^{v/2} \quad \text{for} \quad v = 2\mu, \quad (6.12)$$

$$\xi^{(v)} = (-1)^{(v-1)/2} \quad \text{for} \quad v = 2\mu + 1 \quad (6.13)$$

if

$$\text{signat}(g^{\alpha\beta}) = + (11 \dots 1 - 1). \quad (6.14)$$

(7) If the representation is given, to each  $L$  corresponds a transformation  $S_{(L)}$

$$L \rightarrow \varrho S_{(L)}; \quad S \rightarrow L_{(L)} \quad (6.15)$$

(defined up to a factor  $\varrho$ ) leaving  $\gamma^{\alpha A}_B$  invariant:

$$\gamma'^{\alpha A}_B = L'^\alpha_\alpha S'^A_{(L)A} \gamma^{\alpha A}_B S^{-1B}_{(L)B}, \quad (6.16)$$

$$\gamma'^\alpha = L'^\alpha_\alpha S_{(L)} \gamma^\alpha S^{-1}_{(L)}. \quad (6.16 \text{ M})$$

This relation in SS is perfectly analogous to (I, 3.9) in RHS; instead of the arbitrary phase factor in (I, 3.12), the arbitrary  $\hat{\varrho}$  appears in (6.15).

(8) To the infinitesimal transformation

$$L'^\alpha_\alpha = \delta'^\alpha_\alpha + \frac{1}{2} \delta \omega^{\mu\nu} \Sigma_{\mu\nu}{}^\alpha{}_\alpha \quad (6.17)$$

---

\*) (w. s.) means 'without summation over indices in contragredient positions'.



corresponds

$$S_{(L)} = \gamma^0 + \frac{1}{4} \delta \omega^{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu}. \quad (6.18 \text{ M})$$

(9) To the transformations  $L = (P, T, PT)^*$  corresponds, for  $n = 2m$  ( $d = n - 1$ )\*\*)

$$\begin{aligned} S_P &= \varrho \gamma^n; & S_T &= \varrho \gamma^{12\dots d}; & S_{PT} &= \varrho \gamma_{n+1}; \\ S_P^{-1} &= \varrho^{-1} \gamma_n; & S_T^{-1} &= \varrho^{-1} \gamma_{d\dots 21}; & S_{PT}^{-1} &= \varrho^{-1} \gamma^{n+1}. \end{aligned} \quad (6.19 \text{ M})$$

(10) If the Dirac-equations are written as

$$(\gamma^{\alpha A}{}_B \partial_\alpha + M \gamma^0{}^A{}_B) \varphi^B(x) = (\gamma^\alpha \partial_\alpha + M \gamma^0) \varphi(x) = 0, \quad (6.20 \text{ ctr})$$

$$\chi_A(x) (\gamma^{\alpha A}{}_B \partial_\alpha - M \gamma^0{}^A{}_B) = \chi(x) (\gamma^\alpha \partial_\alpha - M \gamma^0) = 0, \quad (6.20 \text{ cov})$$

the momentum-energy-density tensor is

$$\theta^{\alpha\beta}(x) = T^{\alpha\beta}(x) + \frac{1}{2} \partial_\epsilon s^{\epsilon\alpha\beta}(x), \quad (6.21)$$

$$\partial_\epsilon s^{\epsilon\alpha\beta}(x) = (T^{\beta\alpha} - T^{\alpha\beta})(x), \quad (6.22)$$

$$T^\alpha{}_\beta(x) = \frac{1}{2} (\chi \gamma^\alpha (\cdot \partial_\beta - \partial_\beta \cdot) \varphi)(x), \quad (6.23)$$

$$\partial_\alpha T^\alpha{}_\beta(x) = 0, \quad (6.24)$$

$$s^{\alpha\beta\gamma}(x) = \frac{1}{2} (\chi \gamma^{\alpha\beta\gamma} \varphi)(x) \quad (6.25)$$

and the current-charge-density vector

$$j^\alpha(x) = (\chi \gamma^\alpha \varphi)(x), \quad (6.26)$$

$$j^\alpha(x) = j^\alpha_{(\text{convection})}(x) - \partial_\epsilon m^{\epsilon\alpha}(x), \quad (6.27)$$

$$j^\alpha_{(\text{convection})}(x) = - (2M)^{-1} (\chi (\cdot \partial^\alpha - \partial^\alpha \cdot) \varphi)(x), \quad (6.28)$$

$$m^{\alpha\beta}(x) = - (2M)^{-1} (\chi \gamma^{\alpha\beta} \varphi)(x). \quad (6.29)$$

In order that  $\varphi^A(x)$  and  $\chi_A(x)$  satisfy the wave equation (1.1),  $M$  must be a *real number* and the signature must have the form (6.14).

\*)  $P \rightarrow \{x^i = -x^i, x^n = x^n\}$ ,  $T \rightarrow \{x^i = x^i, x^n = -x^n\}$ .

$PT \rightarrow \{x^\alpha = -x^\alpha\}$  for  $n = 2m$ .

\*\*) For  $n = 2m + 1$ , only  $S_{(PT)}$  can be defined. As we require the full  $L$ -group, our discussion is limited to  $n = 2m = \text{even}$ ,  $d = n - 1 = \text{odd}$ .

In addition to these well known theorems, we add the two following theorems which follow from a theorem of FROBENIUS and SCHUR<sup>(11)</sup><sup>(12)</sup> (given in Annex):

(11) For  $n = 2m$ , the number of dimensions of an irreducible representation is

$$N = 2^{n/2} = 2^m. \quad (6.30)$$

(12) For

$$n = 2, 4 \pmod{8} = 2, 4; 10, 12; \dots \quad (6.31)$$

all representations are equivalent to a *real representation*. For

$$n = 6, 8 \pmod{8} = 6, 8; 14, 16; \dots \quad (6.32)$$

all representations are *necessarily complex*. However a matrix  $C$ , the *Pauli-Matrix*<sup>9)</sup>, exists, relating

$$\widehat{\gamma^{*r}} = \widehat{C} \widehat{\gamma^r} \widehat{C}^{-1} \quad \text{or} \quad \gamma^{Tr} = C \gamma^r C^{-1}. \quad (6.33)$$

(13) Every IMG (irreducible matrix group, see Annex)  $\{\pm \widehat{\gamma^r}\}$  is equivalent to a unitary representation  $\{\pm \widehat{\gamma^r}\}$ . In RHS, this implies for every  $\{\pm \widehat{\gamma^r}\}$ , there exists an  $S$

$$\gamma^r = S \gamma^r S^{-1} \quad (6.34 \text{ M})$$

so as to have

$$\gamma^{\sim Tr} \equiv \gamma^{\times r} \stackrel{*}{=} (\gamma^r)^{-1} = (w. s.) \xi^r \gamma_r. \quad (6.35 \text{ M})^*$$

(14) For  $n = 2, 4 \pmod{8}$ , where  $\{\widehat{\gamma^r}\}$  may be chosen real, the unitary representation may be chosen *real and orthogonal*:

$$\gamma^{\sim r} \stackrel{*}{=} (\gamma^r)^{-1} = (w. s.) \xi^r \gamma_r. \quad (6.36 \text{ M})^*$$

\*)  $\stackrel{*}{=}$  signifies 'equal in a particular representation'.

$\sim$  is the *transposed matrix* in SS ( $T$  being reserved for transposed operator in RHS, see I).

$$\gamma_A^{\sim r B} = \gamma_A^{r B}. \quad (6.37)$$

$\sim$  interchanges the spinor-indices 'left  $\leftrightarrow$  right', leaving their covariance unchanged!

$\times$  is the *hermitian conjugate matrix* in CSS

$$\widehat{\gamma}_A^{\times r B} = \widehat{\gamma}_A^{*r B}. \quad (6.38)$$

To it corresponds, in a  $\check{J}$ -dependent representation, the operator relation in RHS

$$\gamma_A^{\times r B} = \gamma_A^{Tr B}. \quad (6.39)$$

### § 7. The fundamental spinors $\overset{\sim}{\eta}_{AB}$ and $\overset{\sim}{\eta}_{AB}$

In order to form observables  $\theta^{\alpha\beta}$ ,  $T^\alpha_\beta$ ,  $s^{\alpha\beta\gamma}$  and  $j^\alpha$  ((6.21)–(6.25)) from a contravariant field operator  $\psi^A(x)$ , we need a *non-singular fundamental spinor*  $\eta_{AB}$  from which we may form a *covariant operator*  $\psi_A^T(x) = \eta_{AB} \psi^{TB}(x)$

$$\eta^{-1A}{}^C \eta_{CB} = \eta_{BC} \eta^{-1C}{}^A = \gamma^0{}^A{}_B, \quad (7.1)$$

$$\eta^{-1} \eta = \eta \eta^{-1} = \gamma^0. \quad (7.1 \text{ M})$$

We shall assume a *real representation* of  $\gamma^{\alpha A}{}_B$  i.e. restrict our considerations to  $n = 2, 4 \pmod{8}$ . However the theory can also be written for  $\check{J}$ -dependent  $\gamma^{\alpha A}{}_B$  (thus for  $n = 6, 8 \pmod{8}$ ), but the calculations are much longer\*).

Analogous to (6.16), we require invariance of  $\eta$  with respect to the group  $S_{(L)}$  (i.e.  $c(L) = 1$  or  $= \text{sig}(\det(L^i{}_j))$  or  $= \text{sig}(L'^n{}_n)$ )

$$\eta'_{A'B} = c(L) \eta_{AB} S_{(L)}^{-1A}{}_{A'} S_{(L)}^{-1B}{}_{B'}, \quad (7.2)$$

$$\eta = c(L) S_{(L)}^{-1} \sim \eta S_{(L)}^{-1}. \quad (7.2 \text{ M})$$

For  $L_{(\text{cont})}$  (cf. (6.18)) we have

$$\gamma^{\sim\mu\nu} \eta + \eta \gamma^{\sim\nu\mu} = 0, \quad (7.3 \text{ M})$$

which allows the *two possibilities*:

$$\gamma^{\sim\alpha} = \mp \overset{\sim}{\eta} \gamma^\alpha \overset{\sim}{\eta}^{-1} \quad \text{i. e.} \quad \gamma^{\sim\alpha} \overset{\sim}{\eta} = \mp \overset{\sim}{\eta} \gamma^\alpha. \quad (7.4 \text{ M} \curvearrowright)$$

We shall now show that  $\overset{\sim}{\eta}$  is pseudochronous while  $\overset{\sim}{\eta}$  is pseudochorous. From (7.2), with (6.19 M) ( $q = \lambda$ ), follows

$$\overset{\sim}{\eta} = c(P) \lambda^{-2} \gamma_n^{\sim} \overset{\sim}{\eta}_n \gamma_n = \mp c(P) \lambda^{-2} \overset{\sim}{\eta} (\gamma_n)^2 = \pm c(P) \lambda^{-2} \overset{\sim}{\eta}. \quad (7.5 \text{ M})$$

Thus we have  $\lambda^2 = 1$  and  $c(P) = + (-) 1$  for  $\overset{\sim}{\eta} (\overset{\sim}{\eta})$ .  $\overset{\sim}{\eta}$  is thus orthochorous and  $\overset{\sim}{\eta}$  is pseudochorous. Further

$$\begin{aligned} \overset{\sim}{\eta} &= c(T) \lambda^{-2} \gamma_{a\dots 1}^{\sim} \overset{\sim}{\eta} \gamma_{a\dots 1} = \\ &= \mp c(T) \lambda^{-2} \overset{\sim}{\eta} (\gamma_a)^2 \dots (\gamma_1)^2 = \mp c(T) \lambda^{-2} \overset{\sim}{\eta} \end{aligned} \quad (7.6 \text{ M})$$

leads again to  $\lambda^2 = 1$ , and  $c(T) = - (+) 1$  for  $\overset{\sim}{\eta} (\overset{\sim}{\eta})$ .  $\overset{\sim}{\eta}$  is thus pseudo-chronous and  $\overset{\sim}{\eta}$  orthochronous.

\*) The statement given in a previous communication<sup>13)</sup>, that only real representations can be used, is therefore erroneous!

Transposing (7.4), we find

$$\gamma^\alpha = \mp \overset{\sim}{\eta}^{-1} \sim \gamma^\alpha \overset{\sim}{\eta}; \quad \gamma^{\sim\alpha} = \mp \overset{\sim}{\eta} \sim \gamma^\alpha \overset{\sim}{\eta}^{-1}. \quad (7.7 \text{ M})$$

(7.4) and (7.7 M) are both changes of representation of the type (6.5 M) (because ' $\gamma^\alpha = -\gamma^\alpha$ ' is a change of representation). Thus, on account of (6.7 M), we have

$$\overset{\sim}{\eta} = \lambda \overset{\sim}{\eta}. \quad (7.8 \text{ M})$$

Transposing this equation, we find  $\lambda^2 = 1$ ;  $\overset{\sim}{\eta}$  and  $\overset{\sim}{\eta}$  are either symmetric or antisymmetric matrices. Furthermore we have

$$\overset{\sim}{\eta}^{-1} \overset{\sim}{\eta} = S_{(PT)} = \pm \gamma^{12 \dots n} = \pm \gamma_{n+1}. \quad (7.9 \text{ M})$$

In order to find the symmetry of  $\overset{\sim}{\eta}$ , we choose an orthogonal representation (6.36):

$$\gamma^{\sim i} \equiv (\gamma^i)^{-1} = \gamma_i = \gamma^i, \quad (7.10 \text{ M})$$

$$\gamma^{\sim n} \equiv (\gamma^n)^{-1} = \gamma_n = -\gamma^n. \quad (7.11 \text{ M})$$

From the ACR's (6.2 M) follows that  $\overset{\sim}{\eta} \equiv \lambda \gamma^n$  satisfies (7.4 M<sup>v</sup>),  $\overset{\sim}{\eta}$  is therefore an *anti-symmetric matrix* in this particular representation. Now, in analogy to (6.34 M), we have in a general representation

$$\overset{\sim}{\eta}'_{A'B} = \overset{\sim}{\eta}_{AB} S^{-1A}{}_{A'} S^{-1B}{}_{B'} \quad (7.12)$$

conservation of this antisymmetry:  $\overset{\sim}{\eta}_{AB}$  is, in all (real) representations, *antisymmetric*:

$$\overset{\sim}{\eta}_{AB} = \overset{\sim}{\eta}_{BA} = -\overset{\sim}{\eta}_{AB}; \quad \overset{\sim}{\eta} = -\overset{\sim}{\eta}. \quad (7.13); (7.13 \text{ M})$$

We choose, in particular

$$\overset{\sim}{\eta}_{AB} \equiv \gamma_B^{nA} \quad (7.14)$$

in order to have for the charge-density

$$\begin{aligned} j^{(1)n} &= \overset{\sim}{\psi}^T \gamma^n \psi = \overset{\sim}{\psi}_C^T \gamma^{nC}{}_B \psi^B = \psi^{TA} (-\overset{\sim}{\eta}_{AC} \gamma^{nC}{}_B) \psi^B \equiv \\ &\equiv \psi^{TA} \psi^B (-\overset{\sim}{\gamma}_{AB}^n) \equiv \sum_A \psi^{TA} \psi^A > 0; \quad -\overset{\sim}{\gamma}_{AB}^n \equiv \delta_B^A \end{aligned} \quad (7.15)$$

a *positive operator*. We may now determine the symmetries of the *pseudo-chronous covariant bi-spinors*:

$$\overset{\sim}{\gamma}_{AB}^r = \overset{\sim}{\eta}_{AC} \gamma^{rC}{}_B; \quad \overset{\sim}{\gamma}^{r(\text{cov})} = \overset{\sim}{\eta} \gamma^r. \quad (7.16); (7.16 \text{ M})$$

We have, on account of (7.4 M),

$$\overset{\smile}{\gamma^{\sim \alpha_1 \dots \alpha_\nu}} = \gamma^{\sim \alpha_\nu} \dots \gamma^{\sim \alpha_1} \overset{\smile}{\eta^{\sim}} = - \gamma^{\sim \alpha_\nu} \dots \gamma^{\sim \alpha_1} \overset{\smile}{\eta} = - (-1)^\nu \overset{\smile}{\eta} \gamma^{\alpha_\nu} \dots \gamma^{\alpha_1}. \tag{7.17}$$

This gives the following table:

sym.:		$\overset{\smile}{\gamma^\alpha}$	$\overset{\smile}{\gamma^{\alpha_1 \alpha_2}}$			$\overset{\smile}{\gamma^{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_1 \alpha_3}}$	
antisym.:	$\overset{\smile}{\gamma^0} = \overset{\smile}{\eta}$			$\overset{\smile}{\gamma^{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}}$	$\overset{\smile}{\gamma^{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_1}}$		...

(7.18)

From (7.9 M) and (7.17) follows:

$$\overset{\smile}{\eta^{\sim}} = \pm \overset{\smile}{\eta} \quad \text{for} \quad n = \begin{cases} 2 \pmod{8} \\ 4 \pmod{8} \end{cases}. \tag{7.19}$$

§ 8. Quantization of the Spinor Field

If  $\psi^A(x)$  satisfies (6.20 ctr), it follows from the symmetries of  $\overset{\smile}{\gamma^{\alpha}_{AB}} = \overset{\smile}{\gamma^{\alpha}_{(AB)}}$  and  $\overset{\smile}{\gamma^0_{AB}} = \overset{\smile}{\gamma^0_{[AB]}}$ , that

$$\overset{\smile}{\psi_A}(x) = \overset{\smile}{\eta_{AB}} \overset{\smile}{\psi^B}(x) = - \overset{\smile}{\psi^B}(x) \overset{\smile}{\eta_{BA}} \tag{8.1}$$

satisfies (6.20 cov). The same is true for  $\psi^{TA}(x)$  and  $\psi^T_A(x)$ , because we consider but real representations ( $n = 2, 4 \pmod{8}$ ). We form the tensors  $T^\alpha_\beta(x)$  and  $s^{\alpha\beta\gamma}(x)$ , either posing

$$\begin{aligned} \chi_A &= (\overset{\smile}{J} \overset{\smile}{\psi_A})^T; & \varphi^A &= \psi^A: \\ T^{(1)\alpha}_\beta(x) &= \frac{1}{2} ((\overset{\smile}{J} \overset{\smile}{\psi})^T \gamma^\alpha \psi_\beta - (\overset{\smile}{J} \overset{\smile}{\psi}_\beta)^T \gamma^\alpha \psi) = \\ &= \frac{1}{2} (\psi^{TA} \overset{\smile}{J}^T \psi^B_\beta + \psi^{TB}_\beta \overset{\smile}{J} \psi^A) (x) (-\overset{\smile}{\gamma^{\alpha}_{AB}}) \end{aligned} \tag{8.2^{(1)}}$$

or, posing

$$\begin{aligned} \chi_A &= \overset{\smile}{\psi_A}; & \varphi^A &= (\overset{\smile}{J} \varphi^A)^T: \\ T^{(2)\alpha}_\beta(x) &= \frac{1}{2} (\overset{\smile}{\psi} \gamma^\alpha (\overset{\smile}{J} \psi_\beta)^T - \overset{\smile}{\psi}_\beta \gamma^\alpha (\overset{\smile}{J} \psi)^T) = \\ &= \frac{1}{2} (\psi^A \psi^{TB}_\beta \overset{\smile}{J}^T + \overset{\smile}{J} \psi^B_\beta \psi^{AT}) (x) (-\overset{\smile}{\gamma^{\alpha}_{(AB)}}). \end{aligned} \tag{8.2^{(2)}}$$

The second form of both equations shows a) that  $T^{(1)\alpha}_\beta$  and  $T^{(2)\alpha}_\beta$  are *observables* (on account of the symmetry of  $\overset{\smile}{\gamma^{\alpha}_{(AB)}}$ ) and b) that they are *orthochronous*, if we define:

$$\psi'^A(x) = O_{(L)}^{-1} \psi'^A(x) O_{(L)} = e^{\check{J} \lambda} S'_{(L)A}{}^A \psi^A(L^{-1} x). \quad (8.3)^*$$

The same is true for  $s^{(1)\alpha\beta\gamma}$  and  $s^{(2)\alpha\beta\gamma}$ , on account of the antisymmetry of  $\check{\gamma}_{AB}^{\alpha\beta\gamma} = \check{\gamma}_{[AB]}^{\alpha\beta\gamma}$ . Thus,  $\theta^{(1)\alpha\beta}$  and  $\theta^{(2)\alpha\beta}$  are *orthochronous observables*.

It can be shown, using the Dirac-equations and partial integrations, that one may write

$$\check{\Pi}_{\mu}^{(1)} = \int d\check{\sigma}_{\alpha}(y) ((\check{J}\check{\psi})^T \gamma^{\alpha} \psi_{\mu})(y), \quad (8.4^{(1)})$$

$$\check{\Pi}_{\mu}^{(2)} = - \int d\check{\sigma}_{\alpha}(y) (\check{\psi}_{\mu} \gamma^{\alpha} (\check{J}\check{\psi})^T)(y). \quad (8.4^{(2)})$$

With

$$\check{\Pi}_{\mu} = \alpha_1 \check{\Pi}_{\mu}^{(1)} + \alpha_2 \check{\Pi}_{\mu}^{(2)},$$

the relation

$$- [\check{J} \check{\Pi}_{\mu}, \psi^{B'}(y')] = \psi_{\mu}^{B'}(y') \quad (8.5)$$

is satisfied, if

$$\begin{aligned} & -\alpha_1 [(\check{J} (\check{J}\check{\psi})^T \gamma^{\alpha} \psi_{\mu})(y), \psi^{B'}(y')] + \alpha_2 [(\check{J}\check{\psi}_{\mu} \gamma^{\alpha} (\check{J}\check{\psi})^T)(y), \psi^{B'}(y')] \\ & \equiv \check{\delta}^{\alpha}(y') \psi_{\mu}^{B'}(y'). \end{aligned} \quad (8.6)$$

This relation can be integrated, using the *invariant pseudochronous (real) number* (function)

$$\check{S}^{0A}_B(x y) = (-\gamma^{\alpha A}_B \partial_{\alpha}^x + \gamma^{0A}_B M) \check{D}^0(x y) \quad (8.7)^{**}$$

in the form

$$\begin{aligned} & -\alpha_1 [\check{J} (\check{J}\check{\psi}_A)^T(x) \gamma^{\alpha A}_B \psi^B(z), \psi^{B'}(y')] + \\ & + \alpha_2 [\check{J}\check{\psi}_A(z) \gamma^{\alpha A}_B (\check{J}\check{\psi}^B)^T(x), \psi^{B'}(y')] \equiv \check{S}^{0B'}_A(y' x) \gamma^{\alpha A}_B \psi^B(z). \end{aligned} \quad (8.8)$$

In order to verify (8.6), we operate on (8.8) with  $\partial_{\mu}^z$  and pose  $x = z = y$ . Further we use (2.15)

$$\check{S}^{0B'}_A(y' y) = \gamma^{B'B'}_A \check{\delta}_{\beta}^{\alpha}(y' y) \quad (8.9)$$

and (2.12)

$$\begin{aligned} & \int d\check{\sigma}_{\alpha}(y) \check{\delta}_{\beta}^{\alpha}(y' y) (\gamma^{\beta} \gamma^{\alpha})^{B'}_B f^B(y) = -\text{sig}(g_{nn}) (\check{\nu}_{\alpha} \check{\nu}_{\beta})(y') (\gamma^{\beta} \gamma^{\alpha})^{B'}_B f^B(y') = \\ & = f^{B'}(y') = \int d\check{\sigma}_{\alpha}(y) \check{\delta}^{\alpha}(y' y) f^{B'}(y). \end{aligned} \quad (8.10)^{***}$$

\*) We may, as in (2.3), introduce the arbitrary phase factor for pseudochorous and for pseudochronous transformations.

\*\*) The function  $\check{S}^A_B(xy)$  is not to be confounded with the transformation matrix  $S'^A_A$  or  $S'^A_{(L)A}$ .

\*\*\*)  $(\gamma^{\beta} \gamma^{\alpha})^{B'}_B \check{\delta}_{\beta}^{\alpha}(y' y) = \gamma^{0B'}_B \check{\delta}^{\alpha}(y' y).$  (8.10 a)



So far, all relations are valid for fields of the 1<sup>st</sup> and of the 2<sup>nd</sup> kind. Leaving the discussion of fields of the 2<sup>nd</sup> kind for a later publication<sup>3)</sup>, we rewrite (8.3) for fields of the 1<sup>st</sup> kind ( $[J, \psi^A] = 0$ ) using (1.4):

$$\begin{aligned} & -\alpha_1 \{ \overset{\smile}{\psi}_A^T(x) \gamma^{\alpha A}{}_B [\psi^B(z), \psi^{B'}(y')] ]_{\mp} \pm [\overset{\smile}{\psi}_A^T(x), \psi^{B'}(y')]_{\mp} \gamma^{\alpha A}{}_B \psi^B(z) \} + \\ & + \alpha_2 \{ \overset{\smile}{\psi}_A(z) \gamma^{\alpha A}{}_B [\psi^{TB}(x), \psi^{B'}(y')] ]_{\mp} \pm [\overset{\smile}{\psi}_A(z), \psi^{B'}(y')]_{\mp} \gamma^{\alpha A}{}_B \psi^{TB}(x) \} = \\ & = \overset{\smile}{S}^{0B'}{}_A(y'x) \gamma^{\alpha A}{}_B \psi^B(z). \end{aligned} \quad (8.11, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

This is a generalised form of the CR's discussed by GREEN<sup>4)</sup> and VOLKOV<sup>5)</sup>. The most simple solution is

$$\boxed{[\psi^A(x), \psi^B(y)]_{\mp} = 0} \quad (8.12, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

and

$$\mp [\overset{\smile}{\psi}_A^T(x), \psi^{B'}(y')]_{\mp} = \overset{\smile}{S}^{0B'}{}_A(y'x) \quad (8.13, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

which give to the 1<sup>st</sup> term the right kind of structure. In the 2<sup>nd</sup> term, we use the identity, following from (8.1) and (7.4 M)

$$\overset{\smile}{\psi}_A(z) \gamma^{\alpha A}{}_B \psi^{TB}(x) = \psi^B(z) \gamma^{\alpha A}{}_B \overset{\smile}{\psi}_A^T(x).$$

Using again (8.13) and (8.12), we find that (8.11) holds, provided

$$\boxed{\alpha_1 \mp \alpha_2 = 1.} \quad (8.14, 1^{\text{st}} \text{ k. } \mp)$$

We may rewrite (8.13) in the more usual form

$$\boxed{[\psi^A(x), \overset{\smile}{\psi}_B(y)]_{\mp} = \overset{\smile}{S}^{0A}{}_B(x y).} \quad (8.13, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

## § 9. The Charge Operator for Spinor Fields

The two expressions for  $j^\alpha$  (6.26) are

$$\overset{\smile}{j}^{(1)\alpha}(x) = (\overset{\smile}{\psi}^T \gamma^\alpha \psi)(x) = (\psi^{TA} \psi^B)(x) (-\overset{\smile}{\gamma}^{\alpha}{}_{AB}), \quad (9.1^{(1)})$$

$$\overset{\smile}{j}^{(2)\alpha}(x) = (\psi \gamma^\alpha \psi^T)(x) = (\psi^A \psi^{TB})(x) (-\overset{\smile}{\gamma}^{\alpha}{}_{AB}). \quad (9.1^{(2)})$$

Forming again  $Q = \beta_1 Q^{(1)} + \beta_2 Q^{(2)}$  (see (3.2)), we have, for fields of the 1<sup>st</sup> kind, analogous to (3.6, 1<sup>st</sup> k.),

$$\begin{aligned} & - [Q, \psi^{B'}(y')] = \\ & - \int d\check{\sigma}_\alpha(y) \{ \beta_1 [(\check{\psi}^T \gamma^\alpha \psi)(y), \psi^{B'}(y')] + \beta_2 [(\check{\psi} \gamma^\alpha \psi^T)(y), \psi^{B'}(y')] \} \equiv \\ & \equiv \int d\check{\sigma}_\alpha(y) \check{\delta}^\alpha(y' y) \psi^{B'}(y) = \psi^{B'}(y'). \end{aligned} \quad (9.2, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

For fields of the 1<sup>st</sup> kind, we compare (9.2) with (8.6), (the  $\check{J}$ 's cancel out and we omit the index  $\mu$  of differentiation\*). (9.2) results, if we pose again (3.7, 1<sup>st</sup> k.) i.e.

$$\beta_1 = \alpha_1; \quad \beta_2 = -\alpha_2. \quad (9.3, 1^{\text{st}} \text{ k.})$$

### § 10. Charge Conjugation for the Spinor Field (1<sup>st</sup> kind)

We see at once, rising the index of (8.13)

$$[\psi^A(x), \psi^{TB}(y)]_{\mp} = S^{0AB}(x y) \quad (10.1)$$

that the invariant number (function)

$$\begin{aligned} S^{0AB}(x y) &= (-\check{\gamma}^{\alpha AB} \partial_\alpha^x + \check{\gamma}^{0AB} M) \check{D}^0(x y) = \\ &= S^{0BA}(y x) = \check{\eta}^{-1BC} \check{S}^{0A}{}_C(x y) \end{aligned} \quad (10.2) **)$$

is symmetric with respect to  $A, x \leftrightarrow B, y$ . Therefore the substitution

$$\begin{aligned} {}'\psi^A(x) &= O_{(C)}^{-1} \psi^A(x) O_{(C)} = \psi^{TA}(x), \\ {}'\psi^{TA}(x) &= O_{(C)}^{-1} \psi^{TA}(x) O_{(C)} = \psi^A(x) \end{aligned} \quad (10.3)$$

is again an orthogonal transformation, if we choose the ACR's (8.12<sub>+</sub>), (8.13<sub>+</sub>), (10.1<sub>+</sub>). Thus *FD-statistics for spinor fields is a consequence of  $O_{(C)}$ -covariance or of  $O_{(CT)}$ -covariance* (in perfect analogy to § 4). Furthermore we have, on account of (8.2), again the relations (4.2). Using (8.14<sub>+</sub>), we have again, with  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1/2$ , the expression (4.3):  $\theta^{\alpha\beta}(x)$  is in-

\*) Omitting the index  $\mu$  means, that we use the integrated equation (8.8)!

$$**) \quad \check{\gamma}^{rAB} = \check{\eta}^{-1BD} \check{\gamma}^r{}_D{}^A = \check{\eta}^{-1AC} \check{\eta}^{-1BD} \check{\gamma}^r{}_{CD}, \quad (10.4)$$

$$\check{\gamma}^r(\text{ctr}) = -\check{\gamma}^r \check{\eta}^{-1} = -\check{\eta}^{-1} \check{\gamma}^r(\text{cov}) \check{\eta}^{-1}. \quad (10.4 \text{ M})$$

variant with respect to  $O_{(C)}^*$ ). The equations (4.4) are also valid. Therefore, using again (3.7, 1<sup>st</sup> k.) (= (9.3, 1<sup>st</sup> k.)) we have again (4.5) and (4.6)\*:  $j^\alpha$  and  $Q$  change sign under  $O_{(C)}$ . The rest of the discussion is analogous to § 4.

§ 11. The Development of the Spinor Field in Terms of Positive Frequency Wave Packet Operators

We introduce again *two denumerable sets* of PFWP's  $\{\varphi'^A, \varphi''^A, \dots \varphi^{(q)A} \dots\}$  and  $\{\chi'^A, \chi''^A \dots \chi^{(q)A} \dots\}$  satisfying the Dirac equation (6.20) and (5.4). The sets are normalised in terms of

$$j^\alpha(\varphi', \chi')(x) = j^\alpha(\chi', \varphi')(x) = (\overset{\smile}{\varphi'} \gamma^\alpha \chi')(x) = (\varphi'^A \chi'^B)(x) (-\gamma^{\alpha}_{AB}). \tag{11.1}^{**}$$

On account of the decomposition (6.27), one verifies that the *normalisation*

$$Q(\varphi', \chi') = 0; \qquad Q(\varphi'^T, \varphi'') = Q(\varphi'', \varphi'^T) = \delta_{\varphi' \varphi''} > 0 \tag{11.2}$$

is possible. *Completeness* is assured, if the  $\overset{\smile}{J}$ -dependent operators

$$\overset{\smile}{S}^{+A}_B(x\,y) \equiv \mathbf{S}_{\varphi'} \varphi'^A(x) \overset{\smile}{\varphi}_B'^T(y) = \overset{\smile}{S}^{+A}_B(x-y), \tag{11.3+}^{**}$$

$$\overset{\smile}{S}^{-A}_B(x\,y) \equiv \mathbf{S}_{\varphi'} \varphi'^TA(x) \overset{\smile}{\varphi}_B'(y) = \overset{\smile}{S}^{-A}_B(x-y), \tag{11.3-}^{**}$$

$$S^{-AB}(x\,y) = S^{+TAB}(x\,y) = S^{+BA}(y\,x) \tag{11.4}$$

are invariant with respect to  $\{L_{(\text{ochr})}\}$ . Again a PF-solution  $f^{+A}(x)$  of (6.20) may be written in the form

$$f^{+A}(x) = \mathbf{S}_{\varphi'} \varphi'^A(x) f_{\varphi'}^+ = \int d\overset{\smile}{\sigma}_\alpha(y) \overset{\smile}{S}^{+A}_B(x\,y) \gamma^{\alpha B}_C f^{+C}(y) \tag{11.5+}$$

and

$$f^{-A}(x) = \mathbf{S}_{\chi'} \chi'^TA(x) f_{\chi'}^- = \int d\overset{\smile}{\sigma}_\alpha(y) \overset{\smile}{S}^{-A}_B(x\,y) \gamma^{\alpha B}_C f^{-C}(y). \tag{11.5-}$$

\*)  $\theta^{\alpha\beta}$  and  $\overset{\smile}{J}^\alpha$  can be expressed in terms of *commutators*:

$$T^\alpha_\beta(x) = \frac{1}{4} \overset{\smile}{J}^{-1} ([\psi^{TA}, \psi^B_\beta] + [\psi^A, \psi^{TB}_\beta])(x) (-\overset{\smile}{\gamma}^{\alpha}_{(AB)}), \tag{10.6}$$

$$s^{\alpha\beta\gamma}(x) = \frac{1}{4} \overset{\smile}{J}^{-1} [\psi^{TA}, \psi^B](x) (-\overset{\smile}{\gamma}^{\alpha\beta\gamma}_{[AB]}). \tag{10.7}$$

$$\overset{\smile}{j}^\alpha(x) = \frac{1}{2} [\psi^{TA}, \psi^B](x) (-\overset{\smile}{\gamma}^{\alpha}_{(AB)}). \tag{10.8}$$

\*\*) The pseudochronous sign in  $\overset{\smile}{\varphi}'_A$  and  $\overset{\smile}{S}^{+A}_B$  does not imply any covariance property but only indicates lowering of the index.

The general solution of (6.20) may be written as

$$\begin{aligned}\psi^A(k) &= \mathbf{S}_{\varphi'} a_{\varphi'} \varphi'^A(x) + \mathbf{S}_{\chi'} b_{\chi'}^T \chi'^{TA}(x) = \\ &= \int d\check{\sigma}_\alpha(y) \check{S}^{0A}{}_{\alpha B}(x|y) \gamma^{\alpha B}{}_C \psi^C(y)\end{aligned}\quad (11.6)$$

with

$$\check{S}^{0A}{}_{\alpha B}(x|y) = (\check{S}^{+A}{}_B + \check{S}^{-A}{}_B)(x|y). \quad (11.8)$$

If  $x \rightleftharpoons y'$  is chosen on  $\tau(y') = \tau(y) = 0$ , it follows that

$$\check{S}^{0B'}{}_C(y'|y) \gamma^{\alpha C}{}_B = \gamma^{0B'}{}_B \check{\delta}^\alpha(y'|y). \quad (11.9)$$

Now, this is exactly the condition (8.9), (8.10). Thus  $\check{S}^{0A}{}_B(x|y)$ , defined by (11.8) is identical with (8.7).

From the development (11.6) and (8.12), (8.13), follow the CR's or ACR's:

$$[a_{\varphi'}, a_{\varphi''}]_{\mp} = [b_{\chi'}^T, b_{\chi''}^T]_{\mp} = [a_{\varphi'}, b_{\chi'}^T]_{\mp} = 0, \quad (11.10_{\mp})$$

$$[a_{\varphi'}, a_{\varphi''}^T]_{\mp} = \delta_{\varphi' \varphi''}; \quad [b_{\chi'}^T, b_{\chi''}^T]_{\mp} = \delta_{\chi' \chi''}; \quad [a_{\varphi'}, b_{\chi'}^T]_{\mp} = 0. \quad (11.11_{\mp})$$

Taking the ACR's (on account of  $O_{(C)}$ -covariance), (10.8) leads to

$$Q = \mathbf{S}_{\varphi'} \left( N_{\varphi'} - \frac{1}{2} \right) - \mathbf{S}_{\chi'} \left( N_{\chi'} - \frac{1}{2} \right) = \mathbf{S}_{\varphi'} N_{\varphi'} - \mathbf{S}_{\chi'} N_{\chi'} \quad (11.12)$$

with  $N_{\varphi'} = a_{\varphi'}^T a_{\varphi'}$ . The ACR's (11.10) and (11.11) are satisfied in terms of the pseudo-quaternions (I, A-4.8)

$$\begin{aligned}a^T &= \frac{1}{2} (l + j) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad a = \frac{1}{2} (l - j) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \\ N &= a^T a = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (1 - k)\end{aligned}\quad (11.13)$$

with

$$a_{\varphi^{(e)}} = 1 \times (k \times k) \times (k \times k) \times \cdots \times (a \times 1) \times (1 \times 1) \times \cdots \quad (11.14)$$

$$b_{\chi^{(e)}} = 1 \times (k \times k) \times (k \times k) \times \cdots \times (k \times a) \times (1 \times 1) \times \cdots$$

The eigenvalues are  $\{N'_{\varphi'}\} = \{0, 1\}$  i.e. FD-statistics holds. The explicit form of  $O_{(C)}$  is again given by (5.19), if the sets  $\{\varphi'\}$  and  $\{\chi'\}$  are chosen to be identical. Quantization of  $\check{\Pi}_\mu$  leads to

$$\check{\Pi}^\mu = \mathbf{S}_{\varphi'} \left( N_{\varphi'} - \frac{1}{2} \right) \check{k}'^\mu + \mathbf{S}_{\chi'} \left( N_{\chi'} - \frac{1}{2} \right) \check{k}'^\mu, \quad (11.15)$$

if the PFWP's satisfy (5.20). Thus, the energy is, apart from the negative infinite 'zero point contribution' (which is again symmetric for particle and anti-particle states), a positive definite operator: the spectrum has a lower limit, and statistical thermodynamics with a positive absolute temperature may be applied<sup>10</sup>).

The CR's (11.10<sub>-</sub>) and (11.11<sub>-</sub>) lead, whatever  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  (satisfying (8.14, 1<sup>st</sup> k.<sub>-</sub>)) we choose, to an energy spectrum without lower or upper limit: thus statistical thermodynamics cannot be applied. This is PAULI's<sup>9</sup>) reason for excluding BE-statistics for spinor fields.

### Annex I: The Theorem of Frobenius and Schur<sup>11) 12)</sup>,

states that an *irreducible matrix group* (IMG)  $\{\widehat{D}_i\}$  ( $ik \dots = 12 \dots h$ ) of order  $h$  belongs to one of the three kinds:

An IMG is of the 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> or 3<sup>rd</sup> kind, depending on whether

$$h^{-1} \sum_i \text{tr}(\widehat{D}_i^2) = \begin{cases} -1 \\ +1 \\ 0 \end{cases} \text{ for an IMG of the } \begin{cases} 1^{\text{st}} \\ 2^{\text{nd}} \\ 3^{\text{rd}} \end{cases} \text{ kind.} \quad (\text{A-1.1})$$

(1) An IMG is of the 1<sup>st</sup> kind, if it is equivalent to a group of real matrices, i.e. if for all representations  $\{\widehat{D}_i\}$  a matrix  $\widehat{S}$  exists, satisfying

$$\{\widehat{D}_i\} = \{\widehat{S} \widehat{D}_i \widehat{S}^{-1}\} \quad \text{with} \quad \widehat{D}_i^* = \widehat{D}_i. \quad (\text{A-1.2})$$

(2) An IMG is of the 2<sup>nd</sup> kind, if it is equivalent to its conjugate complex group, i.e. if for all representations a matrix  $\widehat{C}$  exists, satisfying

$$\{\widehat{D}_i\} = \{\widehat{C} \widehat{D}_i \widehat{C}^{-1}\} \quad \text{with} \quad \widehat{D}_i = \widehat{D}_i^*. \quad (\text{A-1.3})$$

NB.: For an IMG of the 1<sup>st</sup> kind, a matrix  $\widehat{C}$  exists a fortiori ( $\widehat{C} = \widehat{S}^{*-1} \widehat{S}$ ).

(3) An IMG is of the 3<sup>rd</sup> kind, if it is not equivalent to its complex conjugate group i.e. if no matrix  $\widehat{C}$  satisfying (A-1.3) exists.

Now the set  $\{\pm \Gamma\} = \{\pm \gamma^r\}$  forms, for  $n = 2^m$ , on account of (6.8 M) an IMG of order  $2 \times 2^n$ . In order to find out to which kind it belongs, we have to evaluate

$$(2 \times 2^n)^{-1} \sum_r \sum_{(\pm)} \text{tr}((\pm \gamma^r)^2) = 2^{-n} \sum_r \text{tr}((\gamma^r)^2). \quad (\text{A-1.4})$$

To evaluate this sum, we decompose each subset  $\Gamma^{(v)}$  into two parts

$$\{\gamma^{\alpha_1 \dots \alpha_n}\} = \{\gamma^{i_1 \dots i_n}\} + \{\gamma^{i_1 \dots i_{n-1} n}\}, \quad (\text{A-1.5})$$

each having ( $d = n - 1$ )

$$\binom{n}{\nu} = \binom{d}{\nu} + \binom{d}{\nu-1} \quad (\text{A-1.6})$$

elements. Using (6.12) and (6.13), we have

$$\begin{aligned} \sum_r \text{tr} [(\gamma^r)^2] &= \sum_{\nu} \left[ \binom{d}{\nu} - \binom{d}{\nu-1} \right] \left\{ \frac{(-1)^{\nu/2}}{(-1)^{(\nu-1)/2}} \right\} \text{tr}(\gamma^0) = \\ &= N \text{Re} \sum_{\nu} \left[ \binom{d}{\nu} - \binom{d}{\nu-1} \right] (1-i) i^{\nu} = \\ &= 4 N \text{Re} [(1+i)^{n-3}] = 2^{(n+1)/2} N \cos\left((n-3) \frac{\pi}{4}\right). \quad (\text{A-1.7}) \end{aligned}$$

Me remark first, that our condition (A-1.1), (A-1.4) has the periodicity ' $n = n \pmod{8} = \dots, n-8, n, n+8, \dots$ '. In particular, we find, on account of  $\cos(\pi/4) = 2^{-1/2}$ ,  $N = 2^{n/2}$  i.e. (6.30) and furthermore that our IMG is of the 1<sup>st</sup> kind for  $n = 2, 4 \pmod{8}$  (6.31) and of the 2<sup>nd</sup> kind for  $n = 6, 8 \pmod{8}$  (6.32).

### Bibliography

- 1) E. C. G. STUECKELBERG, *Helv. Phys. Acta* **33**, 727 (1960); to be referred to as I.
- 2) E. C. G. STUECKELBERG and M. GUENIN, *Helv. Phys. Acta* **34**, 621, (1961); to be referred to as II.
- 3) M. GUENIN and E. C. G. STUECKELBERG, *Helv. Phys. Acta* **34**, 506, (1961) (a preliminary note on fields of the 2nd kind).
- 4) H. S. GREEN, *Phys. Rev.* **90**, 270 (1953).
- 5) D. V. VOLKOV, *JETP* **9** (n° 5), 1107 (1959).
- 6) J. SCHWINGER, *Phys. Rev.* **82**, 914 (1951).
- 7) W. PAULI, *Niels Bohr and the Development of Physics*, pp. 30-31 (1955).
- 8) E. C. G. STUECKELBERG, *Helv. Phys. Acta* **14**, 322 and 588 (1941).
- 9) W. PAULI, *Ann. Inst. Poincaré* **6**, 137 (1936), *Phys. Rev.* **58**, 716 (1940), *Rev. Mod. Phys.* **13**, 203 (1941), *Progr. Theor. Phys.* **5**, 526 (1950).
- 10) See f. expl. E. C. G. STUECKELBERG, *Helv. Phys. Acta* **33**, 605 (1960).
- 11) G. FROBENIUS and I. SCHUR, *Berl. Sitz. Ber.* (1906), pp. 186-208. The theorem of F. and S. is quoted, without reference or outline of proof in:
- 12) *J. S. Lomont*, *Application of Finite Groups*, Acad. Press (New York, 1959), p. 51.
- 13) E. C. G. STUECKELBERG, *Helv. Phys. Acta* **32**, 254 (1959).



# Supersymmetries and Essential Observables

by J. M. Jauch\*) and B. Misra\*\*)

(5. VI. 1961)

*Summary.* A new type of symmetry transformation called *supersymmetry* is introduced and studied. It is shown that such symmetries always occur in a physical system with superselection rules. They are described by unitary transformations which commute with all the observables of the system. It is further shown that systems which admit a complete set of commuting observables and a supersymmetry must contain a certain class of observables, called essential observables, which must be represented in every complete system. Furthermore in that case the supersymmetries form an abelian group.

The applications of these results to C-number gauge transformations in quantum electrodynamics leads to the conclusion that the total charge operator is always a superselection operator. This explains why it is impossible to prepare a state which is a superposition of states corresponding to different eigenvalues of the charge. A corollary of this result is the fact that the 1- and 2-components of the isotopic spin cannot be observables.

## 1. Introduction

In quantum mechanics a symmetry transformation is a unitary or anti-unitary transformation of the space of statevectors which leaves the time evolution of the system invariant. The study of symmetry transformations has played an important rôle, not only in the practical application for the determination of term structures of stationary states, but also in the understanding of the fundamental aspects of the theory.

It occurs frequently that symmetry transformations leave, in addition to the Hamiltonian, other observables invariant. In this paper we direct our attention to a class of symmetry transformations which leave *all* the observables invariant. Obviously such transformations are only possible if there exist non-trivial transformations which commute with all observables, that is, the system must have superselection rules. For this reason we refer to such symmetries as *supersymmetries*.

---

\*) University of Geneva and CERN, Geneva, Switzerland.

\*\*\*) University of Geneva.

An example of such a transformation is for instance the iteration of the time reversal transformation. There is no reason to doubt that this transformation commutes with all the observables, corresponding to the situation in classical mechanics. However, in the presence of a spinorfield, this transformation is not trivial (that is, not just a multiplum of the identity), because it is possible to show that it must anticommute with the spinorfield<sup>1</sup>). It is precisely this property which was used for instance by WICK, WIGHTMAN and WIGNER in their proof that a spinorfield cannot be an observable<sup>2</sup>). Thus supersymmetries are expected to occur whenever there are superselection rules. This justifies the choice of terminology.

We shall show in this paper that supersymmetries are always connected with another phenomenon, which we have called the occurrence of *essential observables*. Such observables can be described in the following way: every complete set of commuting observables defines a certain algebra of bounded operators. Since such complete sets can be chosen in many different ways there exist many different such operator algebras. The intersection of all these algebras contains at least the multiples of the unit operator. If it contains any other operators, we shall say that there exist *essential observables*. Loosely speaking then, an essential observable is one which must be represented in every complete set of commuting observables.

The essential observables generate themselves an algebra which we have called the *core*. We shall demonstrate that the core is identical with the center of the algebra of *all* observables.

This result is a corollary of the theorem that the commutator algebra of a von Neumann algebra  $\mathfrak{N}$  (that is the algebra of all the bounded operators which commute with all operators in  $\mathfrak{N}$ ) is abelian if and only if there exists a maximal abelian sub-algebra in  $\mathfrak{N}$ . We shall prove this theorem in section 3 (Theorem 3).

This theorem has another application which we mention here too although it is not the main subject of this paper. In the axiomatic formulation of quantum field theory it is customary to assume that the Hilbert space of statevectors can be represented as a direct sum of Hilbert spaces each consisting of physically realizable state vectors<sup>3</sup>). It is easy to see that this is equivalent to the assumption that the commutator algebra  $\mathfrak{N}$  of all observables is abelian<sup>4</sup>). Now, by the above theorem, this is equivalent to the assumption that there exist at least one maximal abelian subalgebra of  $\mathfrak{N}$ . But, as it was shown in a previous publication<sup>4</sup>), this means simply that the system permits a complete system of commuting observables. In this form the assumption that  $\mathfrak{N}$  be abelian has a direct physical interpretation and becomes therefore quite plausible.

## 2. Definition of supersymmetries

We shall assume that the pure states of the quantum mechanical system are described by normalized elements  $\psi$  from a separable Hilbert space  $\mathfrak{H}$  with positive definite scalar product. The observables are represented by linear self adjoint operators operating on elements  $\psi \in \mathfrak{H}$ . Let  $\mathfrak{S}$  be the system of all the observables and denote by  $\mathfrak{N}$  the von Neumann algebra of all bounded operators generated by the observables<sup>4</sup>). This algebra is defined as the set of all bounded operators which commute with all bounded operators which commute with  $\mathfrak{S}$

$$\mathfrak{N} = \{\mathfrak{S}\}'' . \quad (1)$$

Observables, as one knows from many examples, need not be bounded operators and if they are not, they would not be themselves contained in the algebra  $\mathfrak{N}$ . Nevertheless the algebra  $\mathfrak{N}$  is a mathematically convenient and physically entirely adequate characterization of the kinematical structure of the set of all observables. For the unbounded observables we can introduce the weaker concept of *affiliation*. With this we mean the following property: every observable (bounded or not) is represented by a self adjoint linear operator  $A$  and such an operator defines a unique family of spectral projections. If every one of these spectral projections is contained in  $\mathfrak{N}$  we say  $A$  is *affiliated* with  $\mathfrak{N}$ .

It follows from the definition (1) that every self adjoint operator representing an observable is affiliated with  $\mathfrak{N}$  and that  $\mathfrak{N}$  is a smallest von Neumann algebra with this property.

We introduce the concept of supersymmetry with the following *definition*:

A unitary operator  $\mathfrak{U}$  is a supersymmetry if it differs from a multiplum of the identity and commutes with the set  $\mathfrak{S}$  of all observables.

Two remarks which motivate this definition may be useful.

First, it should be noted that this definition makes only sense if every supersymmetry is also an ordinary symmetry. This is true if the Hamiltonian of the system (defined as the generator of the time-displacement operator) is also an observable. The Hamiltonian is interpreted as the total energy of the system and its observability is usually taken for granted. This amounts to the assertion that it is in principle possible to prepare states, by suitable physical arrangements, with an arbitrary small spread in energy.

Secondly we have defined a supersymmetry as a unitary transformation. There are of course also antiunitary symmetry transformations possible. Such transformations can never be supersymmetries. That is, an antiunitary transformation cannot commute with all the observables. The

proof is based on the fact that the time reversal transformation  $T$  is always antiunitary<sup>5)</sup>. Let  $X$  be an antiunitary supersymmetry transformation, then  $TX$  is also a time reversal transformation. But as a product of two antiunitary transformations it is itself unitary. This is not possible.

The following theorem gives a criterion for the existence of supersymmetries:

### *Theorem I*

A quantum mechanical system has a supersymmetry if and only if the algebra  $\mathfrak{N}$  of bounded operators generated by the set of all observables is reducible.

*Proof:* We say a von Neumann algebra  $\mathfrak{N}$  is irreducible if its commutator algebra  $\mathfrak{N}'$  is trivial (that is consists only of the multiples of the identity); otherwise it is called reducible. For the proof of the necessity of the condition we assume  $\mathfrak{U}$  is unitary and it commutes with all observables  $\mathfrak{S}$ . That is

$$\mathfrak{U} \in \{\mathfrak{S}\}'.$$

We wish to show that

$$\mathfrak{U} \in \mathfrak{N}'. \quad (6)$$

In order to verify this, we need the following properties of von Neumann algebras:

(1) Every von Neumann algebra  $\mathfrak{M}$  is identical with its double commutant:

$$\mathfrak{M}'' = \mathfrak{M}.$$

(2) The commutant of a set  $\mathfrak{S}$  of self-adjoint operators is a von Neumann algebra.

Let us define then

$$\{\mathfrak{S}\}' = \mathfrak{M}.$$

It follows with properties (1) and (2)

$$\{\mathfrak{S}\}''' = \mathfrak{M}'' = \mathfrak{M} = \mathfrak{N}'$$

and therefore

$$\mathfrak{U} \in \mathfrak{N}'. \quad (7)$$

Since  $\mathfrak{U}$  is different from the identity the commutant  $\mathfrak{N}'$  is not trivial, hence  $\mathfrak{N}$  is reducible. This proves the necessity of the condition.

To prove sufficiency, we assume  $\mathfrak{N}'$  to be non trivial. We must show  $\mathfrak{N}'$  contains at least one unitary operator. In order to show this, we use another property of von Neumann algebras: every von Neumann algebra can be generated by its unitary operators<sup>6)</sup>. Since  $\mathfrak{N}'$  is non trivial, there

must exist at least one unitary operator  $\mathfrak{U} \in \mathfrak{N}'$  which differs from the identity. This completes the proof.

We have previously shown<sup>4)</sup> that the reducibility of  $\mathfrak{N}$  is characteristic for the existence of a superselection rule. Hence, we have the corollary:

A supersymmetry exists if and only if there exists a superselection rule.

### 3. Essential observables

We shall now assume that there exists at least one complete set of commuting observables  $A_i$ . In the above mentioned reference<sup>4)</sup>, it was shown that such a set generates a maximal abelian von Neumann algebra

$$\mathfrak{A} = \{A_i\}'' , \quad (8)$$

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}' . \quad (9)$$

Furthermore the algebra  $\mathfrak{N}$  generated by all observables satisfies<sup>4)</sup>

$$\mathfrak{N}' \subset \mathfrak{N} . \quad (10)$$

Let  $\mathfrak{A}_i$  be the set of all maximal abelian algebras contained in  $\mathfrak{N}$ . The intersection of them is again a von Neumann algebra which we shall call the *core*  $\mathfrak{C}$  of  $\mathfrak{N}$

$$\mathfrak{C} \equiv \bigcap_i \mathfrak{A}_i . \quad (11)$$

From  $\mathfrak{A}_i \subset \mathfrak{N}$  follows

$$\mathfrak{N}' \subset \mathfrak{A}'_i = \mathfrak{A}_i \subset \mathfrak{N} \quad (12)$$

and by taking the intersections

$$\mathfrak{N}' \subseteq \mathfrak{C} \subset \mathfrak{N} . \quad (13)$$

Thus the core always contains the center, which, in this case, is identical with  $\mathfrak{N}'$ . But for algebras generated by observables we can say even more.

We shall, in fact, show that for algebras which satisfy (10), the following theorem is true:

#### *Theorem 2*

For a von Neumann algebra with abelian commutator algebra the core is identical with the center.

Or

$$\mathfrak{N}' \subset \mathfrak{N} \quad \text{implies} \quad \mathfrak{Z} = \mathfrak{C} .$$

*Proof:* We note that  $\mathfrak{Z} = \mathfrak{N}'$  and the inclusion

$$\mathfrak{Z} \subseteq \mathfrak{C}$$



is already proved (equation (13)). Thus, we proceed to establish

$$\mathfrak{C} \subseteq \mathfrak{Z}.$$

In order to do this, we need the following three lemmata.

*Lemma 1:* Let  $\mathfrak{A} \subset \mathfrak{N}$  be an abelian subalgebra of a von Neumann algebra  $\mathfrak{N}$  with abelian commutator algebra  $\mathfrak{N}' \subset \mathfrak{N}$ , then  $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}' \cap \mathfrak{N}$  implies  $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}'$ . In other words, an algebra which is maximal abelian in  $\mathfrak{N}$  does not have any abelian extension.

*Proof of Lemma 1:* Assume  $\mathfrak{N}' \subset \mathfrak{N}$ ,  $\mathfrak{A} \subset \mathfrak{N}$ , and  $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}' \cap \mathfrak{N}$ . We show first that  $\mathfrak{Z} \subseteq \mathfrak{A}$ . If this were not so, there would exist an operator  $Z \in \mathfrak{Z}$  and  $Z \notin \mathfrak{A}$ . But this operator is both in  $\mathfrak{N}$  (since it is in  $\mathfrak{Z} \subseteq \mathfrak{N}$ ) and in  $\mathfrak{A}'$  (since  $\mathfrak{Z} = \mathfrak{N}' \subset \mathfrak{A}'$ ). Hence  $\mathfrak{A} \subset \mathfrak{A}' \cap \mathfrak{N}$  and  $\mathfrak{A} \neq \mathfrak{A}' \cap \mathfrak{N}$ . This contradicts the assumption. Thus  $\mathfrak{Z} \subseteq \mathfrak{A}$  and since  $\mathfrak{Z} = \mathfrak{N}'$  also  $\mathfrak{N}' \subseteq \mathfrak{A}$ . Consequently  $\mathfrak{A}' \subseteq \mathfrak{N}'' = \mathfrak{N}$  and so  $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}' \cap \mathfrak{N} = \mathfrak{A}'$ . This proves the lemma.

Having established that maximal abelian algebras in  $\mathfrak{N}$  have no abelian extensions, we show next that there exist maximal abelian algebras in  $\mathfrak{N}$ .

*Lemma 2:* Every abelian algebra in a von Neumann algebra  $\mathfrak{N}$  can be extended to a maximal abelian algebra contained in  $\mathfrak{N}$ .

*Proof of Lemma 2:* Let  $\mathfrak{A} \subset \mathfrak{N}$  be an abelian algebra in  $\mathfrak{N}$ . Let  $\phi$  be the class of all abelian algebras in  $\mathfrak{N}$ , containing  $\mathfrak{A}$ . It is partially ordered by inclusion. If  $\phi_0$  is a linearly ordered subclass of  $\phi$ , then the union of all elements in  $\phi_0$  is again an abelian algebra contained in  $\phi$  and it is an upper bound for  $\phi_0$ . By Zorn's lemma  $\phi$  contains a maximal element  $\mathfrak{A}_0$  for which  $\mathfrak{A}_0 = \mathfrak{A}'_0 \cap \mathfrak{N}$ . By lemma 1 it follows  $\mathfrak{A}'_0 = \mathfrak{A}_0$ , and this proves lemma 2.

A simple corollary of this is

*Lemma 3:* Every operator  $T \in \mathfrak{N}$  is member of at least one maximal abelian algebra in  $\mathfrak{N}$ .

*Proof of lemma 3:*  $T$  generates the abelian algebra  $\{T\}''$  and according to lemma 2 this algebra can be extended to a maximal abelian algebra in  $\mathfrak{N}$ . This proves lemma 3.

The proof of the theorem is now easily completed as follows. Let  $S \in \mathfrak{C}$ . If  $S$  were not in  $\mathfrak{Z}$ , then there exists an operator  $T \in \mathfrak{N}$  which does not commute with  $S$ . But  $S \in \mathfrak{A}_i$  for all  $i \in I$ . Thus  $T$  cannot be in any  $\mathfrak{A}_i$ . This contradicts the lemma 3. Thus  $S \in \mathfrak{Z}$  and

$$\mathfrak{C} \subseteq \mathfrak{Z}.$$



This proves the theorem.

Observables in the core are called *essential observables*. A complete set of essential observables is a set of observables affiliated with the core with the property that the algebra generated by them is identical with the core. Every complete set of commuting observables contains a complete set of essential observables.

We mention now a few corollaries which follow from the preceding results. By combining theorem 1 and 2, we see that a physical system has essential observables if and only if it has superselection rules and therefore supersymmetries. The essential observables generate an abelian algebra which is identical with the center of the algebra generated by all observables. This establishes the connection between essential observables and supersymmetries mentioned in the introduction.

Another interesting consequence is obtained from lemma 3: either every observable is a member of a complete set of commuting observables or there exists no such complete set.

A further consequence of these results is the following: if  $\mathfrak{N}$  is abelian, then there exists a maximal abelian subalgebra of  $\mathfrak{N}$ . On the other hand, it is trivial<sup>7)</sup> to show that if there exists a maximal abelian algebra in  $\mathfrak{N}$ , then  $\mathfrak{N}$  is abelian. Thus, we have the

### *Theorem 3*

The necessary and sufficient condition for the existence of a complete set of commuting observables is that the commutant  $\mathfrak{N}'$  of the algebra  $\mathfrak{N}$  generated by all observables is abelian.

This is the theorem which we have announced and briefly discussed in the introduction.

A simple corollary is: A physical system with no superselection rules always admits a complete set of commuting observables, a statement that would have been obvious in the first place.

## **4. Application to gauge transformations**

One of the main problems in the investigation of the kinematical structure of physical systems is to find superselection rules. According to our theorem 1, this problem is identical with the finding of supersymmetries. In either case these properties amount to a physical assumption. Yet the formulation with the help of the concept of the supersymmetry has a certain heuristic advantage. One may, for instance, assume that transformations which do not affect the classical limit of observables are supersymmetries in their quantum mechanical interpretation.

Based on this assumption one would look for Abelian groups of symmetry transformations which leave the classical limit of the observable quantities invariant. Such transformations are for instance the gauge-transformations for a system of charged particles interacting with an electromagnetic field.

In the following, we shall make the assumption that C-number gauge-transformations are supersymmetries and we shall find the corresponding superselection rules. Since there does not yet exist a mathematically satisfactory formulation of a realistic field theory we shall use the conventional rules hoping that, in spite of the heuristic character of this theory, the symmetry transformations here considered, have a significance also in a future improved formulation of field theory.

Let  $\Psi(x)$  represent a spinorfield interacting with an electromagnetic field represented by a vectorpotential  $A_\lambda(x)$ . The field operators satisfy the usual commutation rules and field equations<sup>9</sup>). A C-number gauge transformation is given by

$$\begin{aligned} A_\alpha(x) &\rightarrow A'_\alpha(x) = A_\alpha(x) + \partial_\alpha \Lambda(x), \\ \Psi(x) &\rightarrow \Psi'(x) = \Psi(x) e^{ie\Lambda(x)} \end{aligned} \quad (14)$$

where  $\Lambda(x)$  is a scalar function satisfying

$$\partial^\mu \partial_\mu \Lambda(x) = 0. \quad (15)$$

These transformations are generated by the formally unitary transformations

$$\mathfrak{U} = e^{iF} \quad (16)$$

with

$$F = \int_\sigma d\sigma^\mu F_\mu, \quad (17)$$

$$\left. \begin{aligned} F_\mu &= \chi \partial_\mu \Lambda - \Lambda \partial_\mu \chi, \\ \chi &\equiv \partial^\lambda A_\lambda. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

The integration for  $F$  is extended over a space-like hyperplane  $\sigma$  which, because of

$$\partial^\mu \partial_\mu \chi = 0 \quad (19)$$

can be chosen arbitrary.

The operator  $F$  satisfies the commutation rules

$$\begin{aligned} i[F, A_\lambda(x)] &= \partial_\lambda \Lambda(x), \\ i[F, \Psi(x)] &= ie\Psi(x)\Lambda(x) \end{aligned} \quad (20)$$

which are formally equivalent with

$$\begin{aligned} A'_\lambda(x) &= \mathfrak{U} A_\lambda(x) \mathfrak{U}^{-1}, \\ \Psi'(x) &= \mathfrak{U} \Psi(x) \mathfrak{U}^{-1}. \end{aligned} \quad (21)$$

Because of (20) and (19), the group of unitary operators  $\mathfrak{U}\{A\}$  associated with all the different functions  $A(x)$  is Abelian and satisfies

$$\mathfrak{U}\{A_1\} \mathfrak{U}\{A_2\} = \mathfrak{U}\{A_1 + A_2\}. \quad (22)$$

If we assume that the group  $\mathfrak{U}\{A\}$  represents a supersymmetry, then only operators which commute with  $\mathfrak{U}\{A\}$  can be observables.

We shall now show that this assumption leads to the conclusion that the total charge of any system is a superselection operator, that is an operator which commutes with all observables.

To this end, we use the identity

$$F_\mu = \chi \partial_\mu A - A (\partial_\nu F_\mu^\nu - J_\mu) \quad (23)$$

which follows from the field equation

$$\partial^\mu \partial_\mu A_\lambda = -J_\lambda \quad (24)$$

and the expression (18) for  $F_\mu$ . Let us now consider as a special choice for  $A$  a constant, such that  $\partial_\mu A = 0$ . We obtain then for

$$F = A (F_0 - Q) \quad (25)$$

with

$$F_0 = - \int d\sigma_\mu \partial_\nu F^{\mu\nu}, \quad (26)$$

$$Q = - \int d\sigma_\mu J^\mu. \quad (27)$$

Because of  $\partial_\mu \partial_\nu F^{\mu\nu} = 0$ , the integral for  $F_0$  can always be written as an integral over 3-space with only space-like derivatives

$$F_0 = \int_\sigma d^3x \partial_i F^{0i}$$

where the space like plane  $\sigma$  can be placed anywhere. By an application of Gauss's theorem, the integral can be expressed as a surface integral at infinity. If one were dealing with numerical functions of one could introduce here the assumption that the fields vanish at infinity such that  $F_0 = 0$ . However, this often used argument is not applicable since we are dealing with field *operators* which vanish nowhere.

However, it is easy to see that the operator  $F_0$  commutes with all the field variables at finite space-time points and therefore the operator  $-AQ$  has the same commutation rules with all dynamical variables as the operator  $F$ . In particular, one verifies directly the relations

$$i [Q, A_\lambda(x)] = 0,$$

$$i [Q, \Psi(x)] = -i e \Psi(x)$$

which are obtained from (20) and (25) by specialization of  $A(x)$  to a constant. These particular canonical transformations are therefore represented by the unitary operators

$$\mathfrak{U} = e^{-AQ},$$

$$Q = - \int d\sigma_\mu J^\mu.$$

According to our assumption, these transformations represent supersymmetries and therefore any operator which does not commute with them, is not an observable. This leads to the conclusion that the total charge operator  $Q$  is a superselection operator. This corresponds to the well known fact that it is not possible to prepare a physical state which is a superposition of different charge states.

In order to emphasize the physical content of this conclusion, it should be placed in opposition to the situations which are obtained from other conserved quantities which are not superselection operators. Such operators are, for instance, the total momentum or the spin. Even though the total momentum is a conserved quantity in systems with displacement invariant interactions, it is perfectly possible to prepare states which are superpositions of the total momentum eigenstates. The same is of course true for the spincomponent in any fixed direction of space.

On the other hand, one must not confuse a statistical mixture with a superposition. It is quite possible to have a statistical mixture, represented by a density operator, which mixes states with different eigenvalues of the charge. What is excluded by the supersymmetry is the possibility of preparing a pure state which is a superposition of states with different charge eigenvalues.

An immediate consequence of this result is that the 1- and 2-components of isotopic spin cannot be observables. This is so because in the known elementary particles the 3-component of the isotopic spin differs from the total charge operator by an additive constant. Thus, the 1- and 2-components of isotopic spin can never commute with the total charge operator and according to the preceding result cannot be observables.

This result, which was known before, is derived here from the assumption that C-number gauge transformations are supersymmetries.

A further conclusion which follows from theorem 2 is that the total charge is an essential observable. Every complete system of observables must contain as one of them the total charge.

### References

- <sup>1)</sup> J. M. JAUCH and F. ROHRlich, *The Theory of Photons and Electrons*, Addison-Wesley Publ. Co. Reading, Mass. 1955.
- <sup>2)</sup> G. C. WICK, A. S. WIGHTMAN, and E. P. WIGNER, *Phys. Rev.* **88**, 101 (1952).
- <sup>3)</sup> A. S. WIGHTMAN, *Les Problèmes Mathématiques de la Théorie Quantique des Champs*, C.N.R.S., Paris 1959.
- <sup>4)</sup> J. M. JAUCH, *Helv. Phys. Acta* **33**, 711 (1960).
- <sup>5)</sup> A completely general proof of this was given for instance by E. C. G. STUECKELBERG, M. GUENIN, C. PIRON, and H. RUEGG, *Quantum Theory in Real Hilbert Space*, Proc. of the Theoretical Seminar, University of Geneva.
- <sup>6)</sup> J. DIXMIER, *Les Algèbres de von Neumann dans l'Espace Hilbertien*, Cahiers scientifiques, fasc. XXV, Gauthier-Villars, Paris 1958.
- <sup>7)</sup> See ref. <sup>4)</sup>.
- <sup>8)</sup> The non-trivial half of this theorem was communicated to us by G. TIXAIRE who has proved it with the theory of the direct integral. The proof given here uses only global methods and thereby avoids some measure theoretic complications.
- <sup>9)</sup> Ref. <sup>1)</sup>, page 69ff.

# Paramagnetic Resonance Intensity of Anisotropic Substances and Its Influence on Line Shapes

by **F. K. Kneubühl** and **B. Natterer**

Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich

(10. VI. 1961)

*Zusammenfassung.* Für paramagnetische, anisotrope Substanzen wird eine einfache Formel für die Abhängigkeit der epr-Intensität von den Richtungen des statischen und des oszillierenden Magnetfeldes abgeleitet. Dabei wird das Fehlen von Hyperfeinstruktur-Termen vorausgesetzt. Als Anwendung werden Pulver-Linienformen berechnet und verglichen mit solchen, die unter Vernachlässigung der Intensitätsanisotropie bestimmt wurden. Der Einfluss des Feinstrukturterms wird für den axialsymmetrischen Fall studiert.

## 1. Introduction

Anisotropic paramagnetic centers with a random distribution of orientations are found in a great number of substances - polycrystalline material powders, glasses<sup>1)</sup>, biological samples<sup>2)</sup>, matrices containing free radicals<sup>3)</sup>, highly viscous solutions<sup>5)</sup> <sup>6)</sup>. Paramagnetic resonance applied to these substances can provide valuable information. However, the line shapes observed (powder line shapes) can be very complicated. Several papers have been published about this subject<sup>1)</sup> <sup>3)</sup> <sup>5)</sup> <sup>7)</sup>. For the calculation of the shape functions, the angular dependence of the absorption intensity arising from one individual paramagnetic center has usually been neglected and some objections concerning this procedure have been made. Recently, BLEANEY<sup>8)</sup> determined for an axially symmetric  $g$ -tensor the variation of the transition probability with the orientations of the static and the oscillatory magnetic field. He has proved for this case, that the absorption intensity is largest if the two magnetic fields are orthogonal. In this paper, we wish to present a simpler and more general equation for the transition probability and its influence on powder line shapes. In addition, we shall demonstrate the effect of the fine structure term in the Hamiltonian on the intensity and the shapes. We shall neglect hyperfine interactions, spin-spin and spin-lattice broadening by referring to previous publications<sup>1)</sup> <sup>3)</sup> <sup>6)</sup>.



## 2. Paramagnetic Resonance Intensity

Assuming a spin Hamiltonian

$$\begin{aligned}\mathfrak{H} &= \mathfrak{H}_D + \mathfrak{H}_{st} + e^{i\omega t} \mathfrak{H}_{osc} \\ &= \hbar^{-1} \beta \vec{S} \vec{D} \vec{S} + \beta \vec{H}_{st} \vec{G} \vec{S} + e^{i\omega t} \vec{H}_{osc} \vec{G} \vec{S}\end{aligned}\quad (1)$$

we shall neglect  $\mathfrak{H}_D$  in a first approximation.  $\mathfrak{H}_D$ ,  $\mathfrak{H}_{st}$  and  $\mathfrak{H}_{osc}$  represent components of the Hamiltonian arising from the fine structure, the static and the oscillatory magnetic field respectively.  $\mathfrak{H}_{st}$  has the following eigenvalues and eigenfunctions:

$$\begin{aligned}\mathfrak{H}_{st} \psi_M &= E_M \psi_M, \\ E_M &= \hbar \beta |\vec{G} \vec{H}_{st}| M = \hbar \beta g H_{st} M, \\ M &= S, S-1, \dots, -S+1, -S.\end{aligned}\quad (2)$$

The transition probability between two of these states,  $P_{M, M'}$ , is related to the matrix  $\langle M | \mathfrak{H}_{osc} | M' \rangle$

$$P_{M, M'} \propto |\langle M | \mathfrak{H}_{osc} | M' \rangle|^2. \quad (3)$$

The calculation of  $\langle M | \mathfrak{H}_{osc} | M' \rangle$ , which we shall describe below, gives the following result:

$$\begin{aligned}\langle M | \mathfrak{H}_{osc} | M' \rangle &= \hbar \beta M \delta_{M, M'} \frac{(\vec{G} \vec{H}_{osc}, \vec{G} \vec{H}_{st})}{|\vec{G} \vec{H}_{st}|} + \\ &+ \frac{1}{2} \hbar \beta (e^{-i\varphi} \sqrt{S(S+1) - M(M+1)} \delta_{M, M'-1} + \\ &+ e^{+i\varphi} \sqrt{S(S+1) - M'(M'+1)} \delta_{M-1, M'}) \frac{|\vec{G} \vec{H}_{osc} \times \vec{G} \vec{H}_{st}|}{|\vec{G} \vec{H}_{st}|}.\end{aligned}\quad (4)$$

The angle  $\varphi$  depends on the choice of the coordinate system and is not of importance. Equation (4) shows that the only allowed transitions are those with  $\Delta M = \pm 1$ . Their frequency and intensities are

$$\begin{aligned}\omega &= \beta |\vec{G} \vec{H}_{st}|, \\ P_{M, M+1} &\propto [S(S+1) - M(M+1)] \frac{(\vec{G} \vec{H}_{osc} \times \vec{G} \vec{H}_{st})^2}{(\vec{G} \vec{H}_{st})^2}.\end{aligned}\quad (5)$$

The absorption intensity  $I_{M, M+1}$  is determined by the probability  $P_{M, M+1}$  and the population of the levels  $E_M$  and  $E_{M+1}$ . Neglecting saturation ef-

fects, we can take the latter into account by introducing the Boltzmann factor<sup>12)</sup>

$$I_{M, M+1} = P_{M, M+1} N_0 \hbar \omega_0 \omega / (2S + 1) k T. \quad (6)$$

$I_{M, M+1}$  is a measurable quantity only if the spin  $S$  equals  $1/2$ . Otherwise  $I_{M, M+1}$  represents a first approximation to the Hamiltonian including fine structure or hyperfine interactions. The diagonal elements

$$\langle M | \mathfrak{H}_{\text{osc}} | M \rangle$$

are important for the evaluation of forbidden transition intensities and distortions of the transition probability given by equation (5).

To consider the problem further, we introduce two orthonormal systems of coordinates,  $(x)$  and  $(x')$ , (Fig. 1).  $(x)$  represents a space-fixed system with the  $z$ -axis parallel to  $\vec{H}_{\text{st}}$  and  $\vec{H}_{\text{osc}}$  lying in the plane  $y = 0$ .  $(x')$  is a body-fixed system with the axes parallel to the principal axes of the  $g$ -tensor  $G$ . The two systems are related by a pure rotation  $(x') = R(\alpha, \beta, \gamma)(x)$ , where  $\alpha, \beta, \gamma$  represent the Eulerian angles in the standard notation described by MARGENAU and MURPHY<sup>9)</sup>. With our assumptions, we obtain instead of equation (5)

$$\omega = \beta g H_{\text{st}},$$

$$g^2 = g_1^2 \sin^2 \beta \sin^2 \gamma + g_2^2 \sin^2 \beta \cos^2 \gamma + g_3^2 \cos^2 \beta,$$

$$P_{M, M+1} \propto \beta^2 H_{\text{osc}}^2 [S(S+1) - M(M+1)] g_1^2 g_2^2 g_3^2 g^{-2}.$$

$$\sin^2 \vartheta \cdot \left[ \begin{aligned} &g_1^{-2} (\sin \alpha \cos \gamma + \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma)^2 + \\ &+ g_2^{-2} (-\sin \alpha \sin \gamma + \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^2 + \\ &+ g_3^{-2} (-\cos \alpha \sin \beta)^2 \end{aligned} \right]. \quad (7a)$$

$\vartheta$  denotes the angle between  $\vec{H}_{\text{osc}}$  and  $\vec{H}_{\text{st}}$ . Equation (7a) shows directly that the intensity of the transition is greatest, if the static field is normal to the oscillatory field. If the two fields are parallel, there is no transition. The former has already been stated by BLEANEY<sup>8)</sup> for a substance with  $g_1 = g_2 = g_{\perp}$ ,  $g_3 = g_{\parallel}$ . For axial symmetry of the  $g$ -tensor, equations (7a) become

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \beta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \beta.$$

$$\begin{aligned} P_{M, M+1} \propto \beta^2 H_{\text{osc}}^2 [S(S+1) - M(M+1)] g_{\perp}^2 g^{-2} \sin^2 \vartheta \times \\ \times (g_{\parallel}^2 \sin^2 \alpha + g^2 \cos^2 \alpha). \end{aligned} \quad (7b)$$

To prove equation (4), we diagonalize  $\mathfrak{H}_{\text{st}}$  by introducing a coordinate system with the  $z$ -axis parallel to  $\mathbf{G} \vec{H}_{\text{st}}$ . Because this system is connected to the space-fixed system of equation (1) by a pure rotation, the Pauli spin matrices retain their initial form. We split now  $\mathbf{G} \vec{H}_{\text{osc}}$  into two components parallel and perpendicular to  $\mathbf{G} \vec{H}_{\text{st}}$ . This transforms  $\mathfrak{H}_{\text{osc}}$  into equation (4), its first (second) term corresponding to the component parallel (perpendicular) to  $\mathbf{G} \vec{H}_{\text{st}}$ .

A different proof can be given by application of the following equation:

$$\langle M | \mathfrak{H}_{\text{osc}}(\mathbf{G} \vec{H}) | M' \rangle = \frac{i}{M - M'} \langle M | \mathfrak{H}(\mathbf{G} \vec{H}') | M' \rangle \quad (8)$$

where

$$\mathbf{G} \vec{H}' = \frac{\mathbf{G} \vec{H}_{\text{st}} \times \mathbf{G} \vec{H}}{|\mathbf{G} \vec{H}_{\text{st}}|}.$$

This relation can be found by the evaluation of

$$\langle M | \mathfrak{H}_{\text{osc}} \cdot \mathfrak{H}_{\text{st}} | M' \rangle - \langle M | \mathfrak{H}_{\text{st}} \cdot \mathfrak{H}_{\text{osc}} | M' \rangle$$

taking into account that for Pauli spin matrices

$$S_i S_k - S_k S_i = i \hbar \varepsilon_{ikl} S_l.$$

### 3. Powder Line Shapes

We can describe the shape function  $S(H)$  by

$$S(H) = N(g_1, g_2, g_3) \frac{d(g^2)}{dH} \frac{d}{d(g^2)} \int_{g^2_{\min}}^{g^2} d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma I(\alpha, \beta, \gamma), \quad (9)$$

if we assume, that our spectrometer works with a constant frequency  $\omega$  and a variable magnetic field  $H_{\text{st}}$ . We have evaluated  $S(H)$  before<sup>5)</sup> considering  $I(\alpha, \beta, \gamma)$  to be constant. We wish to study the influence of the angular dependance of  $I(\alpha, \beta, \gamma)$  on that approximation. Because  $\omega$  is fixed, the Boltzmann factor of equation (6) remains constant and  $I(\alpha, \beta, \gamma)$  can be replaced by  $P(\alpha, \beta, \gamma)$  of the equations (7a, b). The integration of equation (9) is carried out in two steps. Because  $g^2$  is independent of the Eulerian angle  $\alpha$ , (7a), we start by averaging  $P(\alpha, \beta, \gamma)$  over  $\alpha$ . By the aid of the transformation

$$t = \sin^2 \gamma, \quad s = (g^2 - g_2^2) (g_1^2 - g_2^2)^{-1}$$

we reduce the remaining integral into a combination of standard elliptic integrals<sup>10</sup>). The result is

$$\text{If } H_2 < H_{\text{st}} < H_3,$$

$$\begin{aligned} S_{M, M+1}(H, S, M) = N(H_1, H_2, H_3, S) \frac{H^{-2} (S(S+1) - M(M+1))}{\sqrt{(H_3^2 - H_2^2)(H^2 - H_1^2)}} \times \\ \times \left[ (H^2 H_3^2 + H_1^2 H_2^2) \left( F\left(\frac{\pi}{2}, k\right) - E\left(\frac{\pi}{2}, k\right) \right) + \right. \\ \left. + (H^2 H_2^2 + H_1^2 H_3^2) E\left(\frac{\pi}{2}, k\right) \right]. \end{aligned}$$

$$\text{If } H_1 < H_{\text{st}} < H_2,$$

$$\begin{aligned} S_{M, M+1}(H, S, M) = N(H_1, H_2, H_3, S) \frac{H^{-2} (S(S+1) - M(M+1))}{\sqrt{(H_3^2 - H^2)(H_2^2 - H_1^2)}} \times \\ \times \left[ (H^2 H_1^2 + H_2^2 H_3^2) \left( F\left(\frac{\pi}{2}, k^{-1}\right) - E\left(\frac{\pi}{2}, k^{-1}\right) \right) + \right. \\ \left. + (H^2 H_2^2 + H_1^2 H_3^2) E\left(\frac{\pi}{2}, k^{-1}\right) \right] \end{aligned}$$

where

$$k^2 = \frac{(H_3^2 - H^2)(H_2^2 - H_1^2)}{(H_3^2 - H_2^2)(H^2 - H_1^2)},$$

$$H_k = \frac{\hbar \omega}{\beta g_k},$$

$$M = -S, -S+1, \dots, S-1. \quad (10a)$$

$F(\pi/2, k)$  and  $E(\pi/2, k)$  are the complete elliptic integrals of the first and the second kind respectively. For an axially symmetric  $g$ -tensor,  $S(H, S, M)$  is

$$S_{M, M+1}(H, S, M) = N(H_{\perp}, H_{\parallel}, S) \frac{(1 + H_{\parallel}^2 H^{-2})(S(S+1) - M(M+1))}{\sqrt{(H^2 - H_{\perp}^2)(H_{\parallel}^2 - H_{\perp}^2)}}. \quad (10b)$$

Comparison of  $S(H, S, M)$  according to (10a, b) with the equations (4) and (7) and figure 2 of the publication already mentioned<sup>5</sup>) shows a comparatively small difference arising from the different  $I(\alpha, \beta, \gamma)$ . The difference can be of importance if we determine  $g$ -values by the method of SEARL *et al.*<sup>4</sup>), taking spin-spin and spin-lattice interactions into account.

#### 4. The Influence of the Fine Structure Term $\mathfrak{H}_D$

The question arises whether the powder line shape of a system with  $S > 1/2$  and  $D \neq 0$  consists of a superposition of 2  $S$  shapes each roughly corresponding to equations (10a, b). For simplicity, we assume axial symmetry and a tensor  $D$

$$D'_{ij} = D \delta_{ij} = D \delta_{ij} \left( -\frac{1}{3} + \delta_{i3} \right), \quad (11)$$

expressed in the body-fixed system. Diagonalization of  $\mathfrak{H}_{st}$  is achieved by a rotation

$$\begin{aligned} (x'') &= R'(\alpha', \beta', \gamma') (x'), \\ \alpha' &= \pi - \gamma, \\ \beta' &= \tan^{-1} (g_{\perp} g_{\parallel}^{-1} \tan \beta), \\ \gamma' &= \frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (12)$$

where  $\alpha, \beta, \gamma$  represent the Eulerian angles of Figure 1. In the new coordinates  $(x'')$  the total Hamiltonian has the form

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} &= \beta g H_{st} S_z - \frac{1}{3} \hbar^{-1} \beta D S^2 + \hbar^{-1} \beta D g^{-2} [g_{\perp}^2 \sin^2 \beta S_x^2 + g_{\parallel}^2 \cos^2 \beta S_z^2 + \\ &\quad + g_{\perp} g_{\parallel} \sin \beta \cos \beta (S_x S_z + S_z S_x) + \\ &\quad + e^{i\omega t} H_{osc} g^{-1} [g_{\perp} g_{\parallel} \sin \alpha S_x + g_{\perp} g \cos \alpha S_y + \\ &\quad + (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \sin \alpha \sin \beta \cos \beta S_z]. \end{aligned} \quad (13)$$

This equation allows the calculation of forbidden transitions induced by  $\mathfrak{H}_D$  (they will not be calculated, because in most cases they do not influence our line shapes). The static components  $\mathfrak{H}_{st}$  and  $\mathfrak{H}_D$  are in agreement with those determined by BLEANEY and LOW<sup>11</sup>). We have evaluated, to the first approximation, the energy level  $E_M$ , the transition frequency  $\omega_{M, M+1}$  and the transition probability  $P_{M, M+1}(D)$  corresponding to the Hamiltonian of equation (13):

$$\begin{aligned} E_M &= \hbar \beta H_{st} g M + \\ &\quad + \frac{1}{2} \hbar \beta D \left[ M^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] (3 g_{\parallel}^2 g^{-2} \cos^2 \beta - 1), \\ \beta^{-1} \omega_{M, M+1} &= H_{st} g + D \left( M + \frac{1}{2} \right) (3 g_{\parallel}^2 g^{-2} \cos^2 \beta - 1). \end{aligned} \quad (14a)$$

If  $\omega_{M,M+1} = \text{constant} = \omega$ ,

$$H_{M,M+1} = g^{-1} \left[ \beta^{-1} \omega - D \left( M + \frac{1}{2} \right) (2g_{||}^2 + g_{\perp}^2) (g_{||}^2 - g_{\perp}^2)^{-1} \right] + \\ + g^{-3} \left[ D \left( M + \frac{1}{2} \right) 3g_{\perp}^2 g_{||}^2 (g_{||}^2 - g_{\perp}^2)^{-1} \right]. \quad (14b)$$

$$\overline{P_{M,M+1}(D)}^{\alpha} / \overline{P_{M,M+1}(D=0)}^{\alpha} = \\ 1 + \left( \frac{D}{H_{st}} \right) \left( M + \frac{1}{2} \right) \sin^2 \beta \cdot g^{-3} \left( \frac{4g_{\perp}^2 g_{||}^2 + g_{\perp}^2 g_{||}^2 - 5g_{||}^2 g_{\perp}^2}{g_{\perp}^2 + g_{||}^2} \right) \quad (14c)$$

(averaged over  $\alpha$ ).

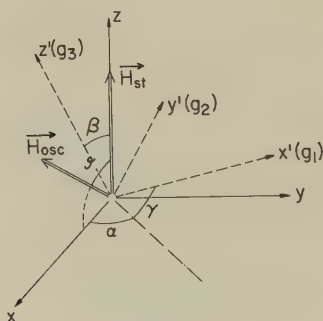


Fig. 1

Experimental arrangement assumed for our calculations

The distortion caused by  $\mathfrak{H}_D$  of the simple shape function  $S(H, M, S)$  of (10b) can occur in two ways: by the change of  $P_{M,M+1}$  and by the influence of the  $g^{-3}$  term of  $H_{M,M+1}$  in (14b). The former introduces the factor  $\overline{P_{M,M+1}(D)}^{\alpha} / \overline{P_{M,M+1}(D=0)}^{\alpha}$  into equation (10b) and has no serious effects on the line shape. The latter, however, can lead to  $dH/d(g^2) = 0$  for a real  $g$ -value. In this case, the correspondance between  $H$  and  $g^2$  ceases to be one-to-one, thus introducing an additional peak in the shape function. Figure 2 demonstrates an example of this effect, which is absent if  $\omega$  and  $D$  fulfil the condition

$$\frac{\omega}{\beta |D|} > 8 \left( S - \frac{1}{2} \right) g_{\max}^2 |g_{\perp}^2 - g_{||}^2|^{-1} \quad (15)$$

derived from equation (14b). Because of the factor  $|g_{\perp}^2 - g_{||}^2|^{-1}$ , this condition is very restrictive. Therefore, we shall quite often encounter complicated powder line shapes if  $S > 1/2$ .



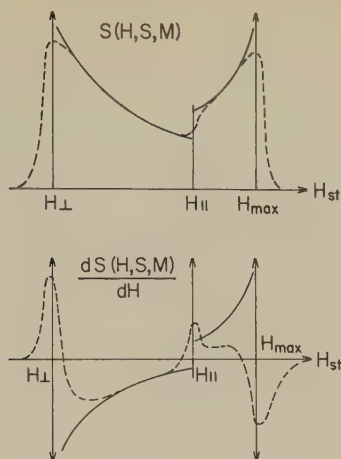


Fig. 2

Single line shape  $S(H, S, M)$  and its derivative, which can occur if condition (15) is not fulfilled

### Acknowledgements

The authors are very grateful to Prof. Dr. G. BUSCH and PD Dr. W. BALTENSPERGER for their advice and support. Further our sincere appreciation is expressed to the Verein zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH for financial support.

### References

- <sup>1)</sup> R. H. SANDS, Phys. Rev. **99**, 1222 (1955).
- <sup>2)</sup> B. G. MALMSTRÖM, T. VÄNNGÅRD, J. Mol. Biology **2**, 118 (1960).
- <sup>3)</sup> J. W. SEARL, R. C. SMITH, S. J. WYARD, Private communication.
- <sup>4)</sup> J. W. SEARL, R. C. SMITH, S. J. WYARD, Proc. Phys. Soc. (London) **74**, 491 (1959).
- <sup>5)</sup> F. K. KNEUBÜHL, J. Chem. Phys. **33**, 1074 (1960).
- <sup>6)</sup> F. K. KNEUBÜHL, W. S. KOSKI, W. S. CAUGHEY, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1607 (1961).
- <sup>7)</sup> R. P. KOHIN, C. P. POOLE JR., Bull. Amer. Phys. Soc. II **3**, 8 (1958).
- <sup>8)</sup> B. BLEANEY, Proc. Phys. Soc. (London) **75**, 621 (1960).
- <sup>9)</sup> H. MARGENAU, G. M. MURPHY, *The Mathematics of Physics and Chemistry*, 2nd ed. (van Nostrand Comp., Princeton, N. Y. 1956).
- <sup>10)</sup> P. F. BYRD, M. D. FRIEDMAN, *Handbook of Elliptic Integrals for Engineers and Physicists* (Springer-Verlag, Berlin 1954).
- <sup>11)</sup> W. LOW, *Paramagnetic Resonance in Solids*, Solid State Physics, Suppl. 2 (Academic Press, New York 1960).
- <sup>12)</sup> D. J. E. INGRAM, *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*, p. 32. (Butterworths Scient. Publ., London 1958).

# Etude des réactions de stripping $\text{Ne}^{20, 22}(d, n)\text{Na}^{21, 23}$ par spectromètre à collimation de protons de recul

par **W. Gruebler** et **J. Rossel**

Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel

(5. VII. 1961)

*Summary.* Energy spectrum and absolute differential cross-section have been measured for the reactions  $\text{Ne}^{20, 22}(d, n)\text{Na}^{21, 23}$  with a gas target of either natural Neon or of the separated isotopes, and with deuterons of 2,83 MeV.

The characteristics of the collimated recoil proton fast neutron spectrometer used for these experiments are described in detail.

The results may be summarized as follows:

In  $\text{Na}^{23}$  known levels at 3,90; 4,45; 4,75; 6,27 and 7,21 MeV and two new levels at 5,16 and 7,72 MeV have been observed.

For  $\text{Na}^{21}$ , neutron groups corresponding to the ground state and to a level at 0,33 MeV have been found; the previously reported<sup>19)</sup> level at 1,47 MeV was not confirmed.

From the main peak in the angular distribution and using the simple plane wave theory, parity and tentative spin assignments for the final levels as well as the reduced widths are presented. From the discussion it appears that the 7,72 MeV level in  $\text{Na}^{23}$  is probably the first level with isospin 3/2.

Despite the low deuteron energy, the form of the angular distribution in the forward hemisphere is reasonably well described in the stripping approximation of Butler. The disagreement, in the backward direction, suggests a distorted wave calculation to improve the fit.

## I. Introduction

Les réactions de stripping  $(d, p)$  et  $(d, n)$  sont, dans la catégorie des réactions directes, des processus particulièrement intéressants du double point de vue de la spectroscopie nucléaire et de l'étude du mécanisme des réactions. Elles se distinguent des réactions qui se produisent par formation d'un noyau compound avec distribution angulaire plus ou moins isotrope, par le fait que la distribution angulaire des particules finales possède en général un maximum marqué vers l'avant. La position angulaire de ce pic permet de déterminer le moment angulaire  $l$  transmis au noyau cible par la particule capturée et d'en déduire la parité du niveau final formé dans la réaction lorsque celle du niveau initial est connue. La conservation du moment cinétique qui s'exprime par la relation

$J_i + l + s = J_f$  permet également d'obtenir des renseignements sur les spins des niveaux mis en jeu. Par exemple, si  $J_i = 0$ , le spin final ne peut prendre que les deux valeurs  $l \pm 1/2$ . Si de plus  $l = 0$ , la seule valeur possible sera  $J_f = 1/2$ .

La connexion entre l'angle du maximum et les valeurs du moment cinétique  $l$  peut s'obtenir sans que la théorie ait besoin de fournir des prédictions quantitativement exactes. La théorie simple de BUTLER<sup>1)</sup> est suffisante en général pour les énergies moyennes des deutons, c'est-à-dire supérieures à la barrière de potentiel. Cette théorie est basée sur l'approximation dite de stripping qui consiste essentiellement à négliger l'interaction du nucléon libéré avec le noyau, aussi bien dans la voie d'entrée que dans la voie de sortie. La fonction d'onde décrivant la particule à l'extérieur du noyau est reliée à celle valable pour l'intérieur pour un rayon  $r_0$  qui est un paramètre qu'on doit adapter à l'expérience mais qui reste voisin des valeurs habituelles pour les rayons nucléaires. Il est possible de mettre le résultat pour la section efficace différentielle sous forme d'un produit d'une fonction décrivant la distribution angulaire et d'un facteur dépendant des propriétés nucléaires des niveaux qui interviennent dans la réaction.

La dérivation originale de Butler exige quelques calculs relativement compliqués. Pour cette raison une série d'autres méthodes ont été proposées pour le calcul de la distribution angulaire. BHATIA, HUANG, HUBY et NEWNS<sup>2)</sup> ont fait usage de l'approximation de Born. DAITCH et FRENCH<sup>3)</sup> ont montré ensuite que l'approximation de Born était essentiellement équivalente dans ses prévisions à la théorie de Butler. La seule différence provient des limites d'intégration de l'élément de matrice; à l'approximation de Butler seul l'espace extérieur,  $r \geq r_0$ , est pris en considération, dans l'approximation de Born, l'intérieur du noyau,  $r \leq r_0$ , fournit une contribution supplémentaire.

Bien que ces théories à ondes planes se soient avérées efficaces pour prédire les propriétés saillantes des distributions angulaires pour les énergies des deutons de l'ordre de 3 à 20 MeV, et en particulier pour la détermination des spins et parités, elles ne sont plus suffisantes pour rendre compte des détails de la distribution angulaire des réactions de stripping et des valeurs absolues des sections efficaces. En particulier, elles n'expliquent pas la présence de contributions relativement importantes aux grands angles (vers l'arrière); d'autre part les largeurs réduites de niveau qu'on peut en déduire diffèrent d'un facteur relativement important de celles prédites par d'autres méthodes. De plus, le calcul de Butler-Born ne permet pas d'expliquer la polarisation des nucléons émis.

ТОБОЧМАН<sup>4) 5) 6)</sup> a repris la théorie par la méthode des ondes distorduee en tenant compte, aussi bien dans la voie d'entrée que dans la voie de

sortie, de l'interaction de Coulomb et de l'interaction nucléaire adaptée au potentiel caractéristique du modèle optique. Une telle théorie permet une prédiction plus satisfaisante de la section efficace différentielle et peut rendre compte de la polarisation des nucléons produits même en l'absence d'un terme d'interaction spin-orbite. Cette tentative n'est qu'à ses débuts; elle est rendue difficile par le peu de matériel expérimental disponible et par les complications du calcul par machine que ce programme impose.

HUBY, REFAI et SATCHLER<sup>7)</sup> adoptent un point de vue quelque peu différent. Ces auteurs, sur la base d'une théorie d'ondes distordues choisie sous une forme très générale, essayent de tirer les caractéristiques qui sont indépendantes des détails de la perturbation introduite. Cela permet sans trop grands calculs numériques de contrôler l'accord général entre les prédictions de la théorie et les résultats expérimentaux. Cette étude concerne avant tout la corrélation angulaire ( $\bar{d}$ ,  $\bar{p}$   $\gamma$ ) et ses relations avec la polarisation du nucléon émis.

Du point de vue expérimental, KUEHNER, ALMQVIST et BROMLEY<sup>8)</sup> ont testé les conséquences générales du formalisme des ondes distordues par une série de mesures. Ces résultats conjointement avec ceux de LEE et SCHIFFER<sup>10)</sup> font apparaître la situation suivante: dans les réactions ( $\bar{d}$ ,  $\bar{p}$ ) il semble que pour un large domaine d'énergie des deutons, de 3,8 à 11 MeV, et pour des nombres de masse des noyaux-cibles comprises entre 25 et 60, le rapport d'intensité des réactions directes et des réactions par noyau composé conserve une valeur constante d'environ 6. De plus, la position angulaire du maximum dominant ne se modifie que légèrement lorsque l'énergie incidente se déplace sur la structure de résonance de la courbe d'excitation. Par contre, les maxima secondaires de la distribution angulaire modifient rapidement leur position et leur intensité. Cette observation confirme le fait que la structure dominante de la distribution angulaire est déterminée par l'impulsion transmise au noyau-cible ainsi que par les propriétés de surface de celui-ci. Le mécanisme d'interaction n'a qu'une influence secondaire par rapport aux conditions imposées par la cinématique du processus.

Le rayon d'interaction  $r_0$  déduit de l'expérience par la théorie de Butler est systématiquement plus grand que le rayon correspondant au potentiel optique. RODBERG<sup>11)</sup> montre que cette différence provient de la perturbation des ondes incidentes et émises. Les calculs de TOBOCMAN<sup>6)</sup> laissent entrevoir une bonne correspondance avec l'expérience pour une valeur correcte de ce rayon lorsque la perturbation est prise en considération dans les calculs.

L'information concernant la structure nucléaire dans un formalisme à ondes planes se trouve contenu dans la valeur qu'on déduit pour la

largeur réduite de niveau  $\Theta^2$ . La détermination de cette grandeur présente un intérêt considérable pour une comparaison directe avec les prédictions fournies par les modèles nucléaires particuliers, indépendamment des caractéristiques détaillées du mécanisme de réaction. Une telle comparaison a été entreprise par MACFARLANE et FRENCH<sup>12)</sup> sur la base d'un nombre considérable de données expérimentales. Les études de processus stripping représentent une source importante d'information sur la nature des états nucléaires considérés comme niveau à une particule: en effet, dans le modèle en couche, les réactions stripping devraient faire apparaître avant tout les états à une particule du noyau final. Les largeurs de niveaux extraites des mesures par la théorie de Butler sont systématiquement plus petites que celles qu'on déduit par d'autres méthodes. Cette théorie surestime donc la valeur absolue du maxima dominant. La comparaison des sections efficaces obtenues par les théories à ondes distordues dans quelques cas (WILKINSON<sup>13)</sup> et TOBOCMAN<sup>6)</sup>) montrent que leurs valeurs absolues sont plus petites d'un facteur 5 environ. C'est justement d'un tel facteur que les largeurs réduites apparaissent trop faibles lorsqu'on utilise la théorie de Butler.

Les réactions caractérisées par une faible valeur de  $Q$  et de faibles énergies des deutons incidents constituent un cas particulier discuté spécialement par WILKINSON<sup>14)</sup> et Warburton et Chase<sup>15)</sup>. En principe, la théorie de Butler ne s'applique qu'aux cas où l'énergie des deutons est supérieure à la barrière de Coulomb. Pour la classe particulière des réactions ci-dessus, l'expérience a montré que la distribution angulaire avait les caractères typiques prédits par la théorie de Butler malgré les conditions anormales qui les caractérisent. Les calculs et les mesures de SELLSCHOP<sup>16)</sup> indiquent que pour les faibles valeurs de  $Q$  l'effet perturbateur des interactions reste faible pour les basses énergies incidentes tandis que pour les énergies de deutons plus grandes l'accord entre l'expérience et la théorie de Butler se détériore rapidement. La présence de maxima vers l'arrière dans la distribution angulaire est expliquée par MADANSKY et OWEN<sup>17)</sup> par des effets d'échange, dont l'intervention constitue en fait un «stripping à particule lourde» qui favorise la projection du noyau final vers l'avant tandis que la particule produite s'échappe vers l'arrière. Dans quelques cas les courbes expérimentales ont pu s'interpréter par cette théorie. Cependant les calculs basés sur le formalisme des ondes distordues peuvent prédire de tels maxima vers l'arrière en opposition avec la théorie de Butler. Dans le cas extrême des faibles énergies de deutons, il se peut même que le maximum prédit vers l'avant disparaisse complètement pour faire place à un maximum vers l'arrière; il convient donc d'être prudent dans l'interprétation de ces maxima aux grands angles.

Nous avons abordé dans ce travail l'étude des réactions de stripping



avec les isotopes du néon pour essayer de combler les lacunes qui subsistent dans notre connaissance du système de niveaux pour la masse 21. Ceux de  $\text{Ne}^{21}$  sont relativement bien établis jusqu'à environ 10 MeV; par contre dans  $\text{Na}^{21}$  peu de données sont connues sur les niveaux inférieurs à une énergie d'excitation de 2,45 MeV, correspondant à l'énergie de liaison du proton. Au-dessus un nombre considérable de niveaux de résonance ont pu être étudiés par les réactions  $(p, p)$ ,  $(p, p')$  et  $(p, \gamma)$ . Pour l'étude des autres niveaux de  $\text{Na}^{21}$  les conditions énergétiques rendent la réaction  $\text{Ne}^{20}(d, n)\text{Na}^{21}$  favorable avec  $Q = (0,225 \pm 0,035)$  MeV.

Pour  $\text{Na}^{23}$ , peu de données existent sur les niveaux voisins et supérieurs à la valeur de seuil de la réaction  $\text{Ne}^{22}(d, n)\text{Na}^{23}$  caractérisée par  $Q = (6,57 \pm 0,02)$  MeV.

Pour les deux réactions la valeur de  $Q$  est faible si bien qu'en dépit de la faible énergie des deutons disponibles pour notre expérience on peut s'attendre à des résultats dont l'interprétation ne donne pas trop de difficultés. Le fait que les deux noyaux cibles ont un spin nul facilite également l'attribution de valeurs de spin et parité aux niveaux finaux. D'autre part cette étude devrait fournir des informations sur le mécanisme de réaction. C'est pourquoi les mesures de distribution angulaire ont été étendues jusqu'à des angles aussi grands que possible ( $150^\circ$ ) et qu'un effort a été fait pour mesurer les sections efficaces en valeur absolue.

Jusqu'ici deux travaux seulement ont été consacré à la réaction  $(d, n)$  du néon. Les mesures de SWANN et MANDEVILLE<sup>18)</sup> avec des deutons de 1,0 MeV indiquent la possibilité d'un niveau excité de 0,4 MeV dans  $\text{Na}^{21}$ . D'autre part d'après leurs mesures de seuil MARION SLATTERY et CHAPMAN<sup>19)</sup> indiquent l'existence dans  $\text{Na}^{21}$  de deux niveaux à 1,47 MeV et 2,426 MeV et dans  $\text{Na}^{23}$  de deux niveaux dont l'énergie est de 8,435 et 9,012 MeV. Aucune mesure de distribution angulaire pour les neutrons n'a été effectuée jusqu'ici.

La méthode expérimentale utilisée dans cette étude est conventionnelle. Cependant le spectromètre à neutrons du type compteur proportionnel à protons de recul focalisés présente des caractéristiques qui n'ont pas encore été complètement explorées. C'est pourquoi nous donnerons dans les parties II et III la description de l'appareil et de ses performances d'une façon relativement complète.

La partie IV est consacrée aux mesures proprement dites et à la présentation des résultats. Ceux-ci sont discutés dans la partie V où sont extraites également des données expérimentales les grandeurs relatives aux niveaux étudiés.

L'appendice contient un résumé, à l'approximation de Butler, des expressions théoriques correspondant aux réactions en cause.



## II. Dispositif expérimental

### 1. Cible

L'accélérateur Van de Graaff de l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel produit des protons et des deutons d'une énergie maximum de 3 MeV. Un aimant d'analyse à  $90^\circ$  associé à une stabilisation corona permet facilement d'utiliser un faisceau d'ions avec une stabilité de  $\pm 2$  kV. L'énergie est mesurée par un «generating voltmeter», étalonné à intervalles rapprochés au moyen de la valeur de seuil de la réaction  $\text{Li}^7(p, n)\text{Be}^7$ . Les déviations de la valeur nominale ne dépassaient pas 30 kV. Pour la détermination de l'énergie des neutrons observés, les neutrons monocinétiques produits par les réactions  $\text{T}(p, n)\text{He}^3$  et  $\text{D}(d, n)\text{He}^3$  ont été utilisés. Pour ces étalonnages étaient disponibles des cibles de LiF de différentes épaisseurs ainsi que des cibles minces tritium-titane et deutérium-titane. Le dispositif portant les cibles et permettant un changement rapide est indiqué dans la figure 1 où est également représenté le dispositif de collimation du faisceau et la cible à gaz contenant le néon. Cette cible à gaz a été réalisée d'une façon analogue à celle décrite par JOHNSON et BANTA<sup>20</sup>).

La petite dimension des conduites assure une perte minimum de gaz ce qui est particulièrement important lors de l'utilisation d'isotopes séparés. L'intégration de courant est assurée par un intégrateur construit suivant le principe des «operational amplifiers». Il possède une très faible impédance d'entrée et son erreur maximum est inférieure à 1%.

Pour la mesure de la distribution angulaire, l'axe du spectromètre est dirigé sur le centre de la cible gazeuse. Le spectromètre est fixé en position angulaire précise par un système de fils à plomb et de niveaux d'eau. L'angle est ainsi déterminé avec une erreur de  $\pm 0,5^\circ$ .

### 2. Spectromètre à neutrons

#### a) Principe de fonctionnement

Le spectromètre à protons de recul est basé sur un principe dû à GILLES<sup>21</sup>), amélioré ensuite considérablement et étudié d'une façon plus précise par BENENSON<sup>22</sup>). La figure 2 indique le mode de fonctionnement du spectromètre. Le compteur proportionnel central à cathode transparente (transmission d'environ 100% pour les protons de recul) formée de 24 fils parallèles est entouré d'une couronne de 12 compteurs en anticoincidence. De plus, une partie du volume gazeux antérieur, dans la prolongation du compteur central, forme également un compteur en anticoincidence. Cette disposition est nécessaire pour sélectionner les protons de recul dont le parcours est essentiellement parallèle à l'axe;

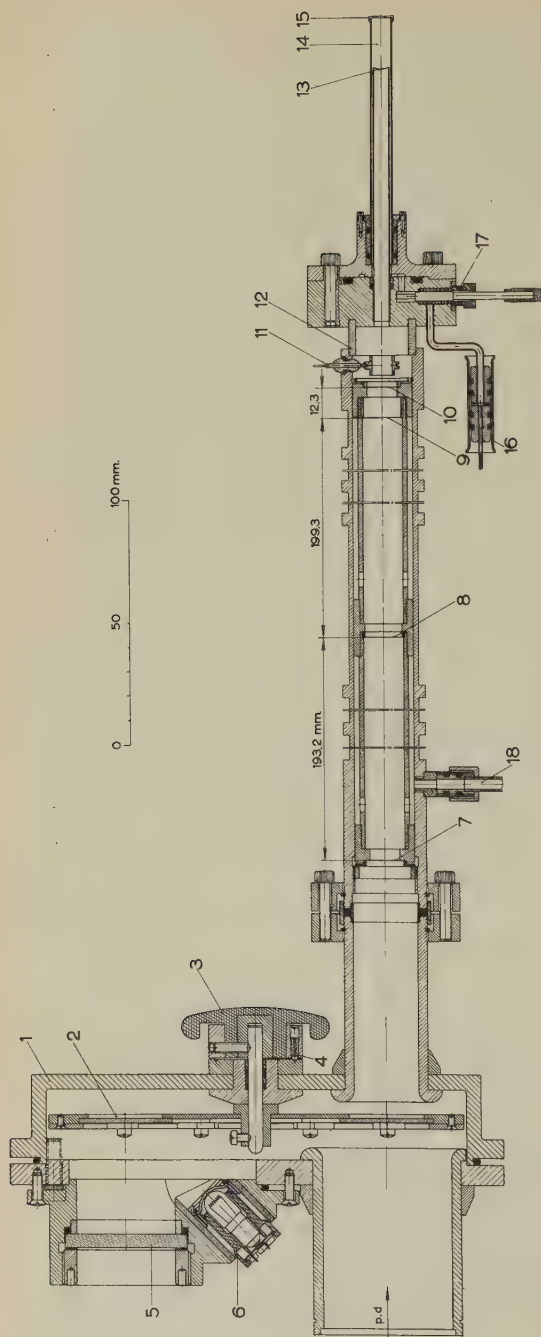


Fig. 1

Dispositif de cibles pour l'étalonnage et la mesure

- |   |  |
|---|--|
| 1. Boîtier des cibles amovibles.                          | 11. Electrode d'élimination des électrons secondaires rétrodiffusés. |
| 2. Plateau tournant avec supports de cibles.              | 12. Tube isolant de verre.   |
| 3. Manette de commande.                                   | 13. Fenêtre de nickel $1,25 \mu$ d'épaisseur.                        |
| 4. Arrêt fixant la position des cibles.                   | 14. Cellule à gaz.   |
| 5. Fenêtre d'observation.                                 | 15. Plaque terminale d'arrêt en tantale.                             |
| 6. Eclairage.   | 16. Joint d'isolation de la conduite de remplissage.                 |
| 7. Diaphragme de tantale $3,5 \text{ mm } \varnothing$ .  | 17. Clapet à coulisse isolant le gaz de la cible.                    |
| 8. Diaphragme de tantale $8 \text{ mm } \varnothing$ .    | 18. Joint de pompage.  |
| 9. Diaphragme de tantale $3,5 \text{ mm } \varnothing$ .  |  |
| 10. Diaphragme de tantale $3,8 \text{ mm } \varnothing$ . |  |

elle fixe à la fois les limites latérales et antérieure du volume de mesure où le gaz sert en même temps de radiateur et de détecteur. Un tel système fournit, pour des neutrons incidents monocinétiques tombant sur le compteur parallèlement à l'axe, un spectre comportant deux régions distinctes (fig. 2). En pratique, la région comprise entre la limite de la distribution continue provenant des protons projetés latéralement et le pic proprement dit dû aux protons sélectionnés vers l'avant n'est pas complètement exempte d'impulsions. Ces événements parasites sont dus aux protons de recul interceptés par les fils de cathode, aux imperfections du système d'anticoïncidence, aux effets de bords du compteur central et aux neutrons diffusés. BENENSON<sup>22)</sup>, pour mieux définir le volume central, utilisait également à l'arrière un compteur en anticoïncidence obtenu en isolant un court segment des fils de cathode. Lors d'une première exécution de notre spectromètre comportant un tel compteur aucune amélioration sensible n'ayant été constatée nous avons réalisé le dispositif final avec le compteur de tête seulement.

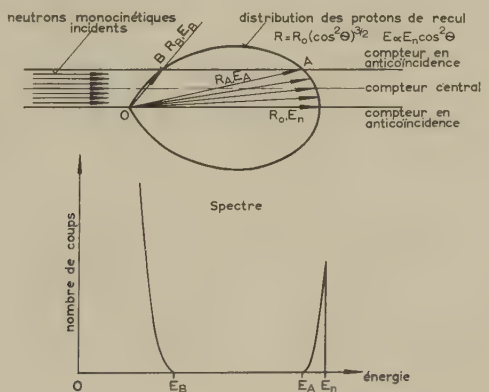


Fig. 2

Principe de fonctionnement du spectromètre à neutrons

### b) Construction

La construction mécanique du spectromètre est présentée dans les figures 3 et 4. La construction a été exécutée avec une masse de matière aussi faible que possible pour diminuer le nombre des neutrons diffusés. Toutes les parties métalliques sont en acier inoxydable. Les fils de cathode de 0,05 mm d'épaisseur ont dû être fixés au moyen de petits manchons en acier inoxydable (longueur 8 mm, diamètre extérieur 1,1 mm, diamètre intérieur 0,7 mm) à l'intérieur desquels de petites spirales métalliques assuraient l'introduction par capillarité de soudure à l'étain. Dans ces

conditions, la rigidité du système est excellente mais le chauffage sous vide est exclu. Le gaz utilisé comme radiateur et comme gaz de comptage était le propane (Maison Shell, Zürich) de composition suivante: propane  $C_3H_8$  97 à 98%, propylène  $C_3H_6$  1 à 3% éthane  $C_2H_6$  0,5 à 1,5%.

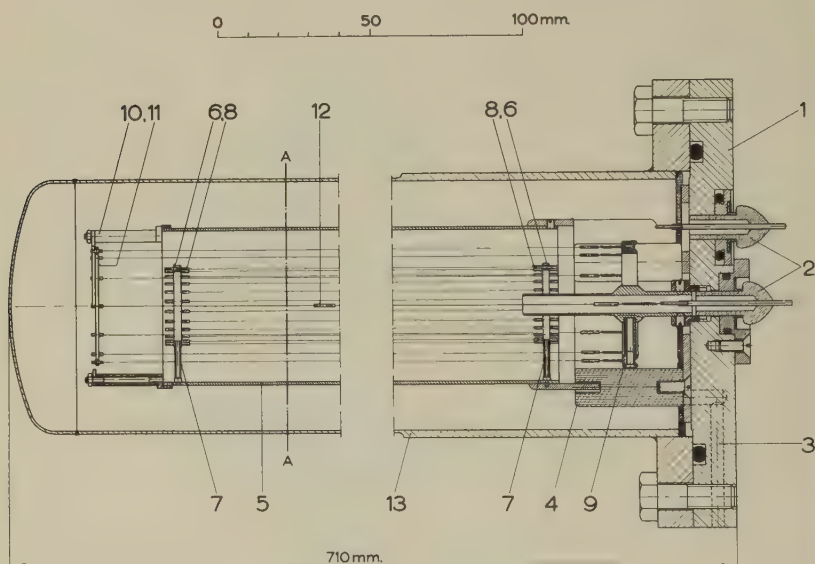


Fig. 3

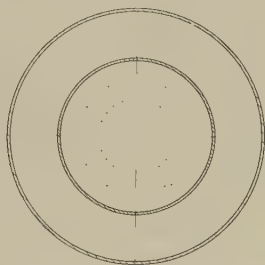
Coupe longitudinale du spectromètre

1. Flasque de base.
2. Passage isolant covar-verre (quadruple).
3. Ouverture de remplissage.
4. Isolateur de porcelaine (triple).
5. Cathode externe.
6. Anneaux supports des fils de cathode interne.
7. Support de fixation des anneaux (triple).
8. Petits tubes de fixation des fils.
9. Anneau support des fils d'anodes d'anticoïncidence isolé par trois barreaux de porcelaine.
10. Isolateur de porcelaine.
11. Anneau antérieur de fixation des fils anodiques.
12. Fil d'anode centrale avec isolateur de porcelaine.
13. Boîtier étanche.

### c) Electronique

Les anodes des compteurs sont essentiellement à la masse tandis que les deux cathodes sont portées au même potentiel négatif. La tension, fournie par un générateur stabilisé, peut être variée de façon continue

entre 250 et 5000 Volts avec une stabilité de  $1/10^4$  pour des fluctuations de tension de réseau ne dépassant pas 10%. Les impulsions recueillies sur l'anode du volume central ainsi que celles apparaissant sur les anodes du système d'anticoïncidence sont amplifiées d'un facteur 10 par des pré-amplificateurs stabilisés par contre-réaction. Les impulsions du compteur central sont soumises à une amplification et une mise en forme ultérieures dans un amplificateur du type A-100 modifié<sup>23</sup>). Son amplification maxima est de 4000 et ses constantes de temps caractéristiques de  $1 \mu s$ .



Coupe A-A

Fig. 4

Coupe transversale A-A du spectromètre. On distingue les 24 fils de cathode interne et les 12 fils d'anode des compteurs en anticoïncidence.

Les petites impulsions produites dans les compteurs en anticoïncidence par les protons dont l'extrémité de la trace les effleure et auxquels correspondent des impulsions maxima du compteur central sont spécialement importantes pour le pouvoir de résolution du spectromètre. Elles peuvent intervenir en même temps que les impulsions de grande amplitude. Pour les amener à la hauteur nécessaire au déclenchement de l'étage à coïncidence, un amplificateur saturable du type décrit par FAIRSTEIN<sup>24</sup>) et CHASE<sup>25</sup>) a été construit. Son amplification maximum est de 6400 et la mise en forme de  $1 \mu s$  (delay line clipping).

Le schéma de principe du dispositif électronique est donné dans la figure 5. Lorsque deux impulsions en provenance du compteur central et des compteurs externes sont en coïncidence, le signal de sortie du circuit de coïncidence ferme le gate ce qui élimine l'évènement en question. Les impulsions produites par le compteur central sans coïncidence extérieure atteignent par contre l'analyseur d'impulsion. Un discriminateur n'admet sur le circuit de coïncidence que les impulsions du compteur central dont l'amplitude dépasse celle des plus grandes impulsions correspondant au spectre continu (énergie  $E_B$  de la figure 2). Ainsi est évitée une surcharge nuisible de l'appareil de coïncidence et une fermeture inutile du gate.



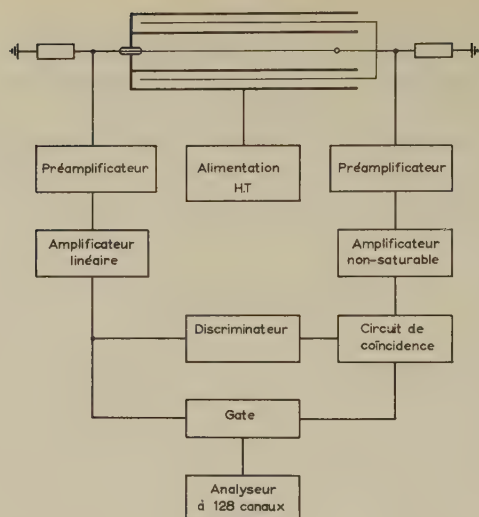


Fig. 5

Schéma de principe de l'électronique du spectromètre

### III. Etude des conditions de fonctionnement du spectromètre

#### 1. Résolution en énergie

Les tests de résolution en énergie ont été faits au moyen d'une source de particules  $\alpha$  de  $\text{Po}^{210}$  introduite dans le compteur central à l'extrémité d'un fil d'argent de 0,5 mm de diamètre. Les résultats obtenus sont indiqués dans les deux spectres suivants, figure 6 et figure 7, enregistrés avec deux pressions différentes du propane, correspondant à 12 cm et 17,6 cm de parcours maximum des  $\alpha$  de 5,3 MeV. On constate que la diminution de pression, qui est d'ailleurs accompagnée d'une diminution du taux de comptage d'un facteur 3 à 4, n'améliore que légèrement la résolution, de 2% à 1,6%. Ces résultats sont essentiellement en accord avec les mesures de HUSAIN et JAFFE<sup>26)</sup> qui ont étudié la résolution en énergie pour les protons et les particules  $\alpha$  dans un compteur proportionnel.

#### 2. Multiplication gazeuse et point de travail optimum

Le facteur de multiplication gazeuse  $M$  a été mesuré pour différentes pressions en fonction de la tension appliquée au compteur. Pour des neutrons monocinétiques, l'impulsion maximum enregistrée correspond au parcours maximum des protons de recul  $R_0$ . Après amplification linéaire, cette hauteur d'impulsion est mesurée sur un oscilloscope. On obtient



ainsi la courbe donnant l'impulsion maximum en fonction de la tension. Pour les petites tensions, cette amplitude d'impulsion reste constante; on se trouve dans le domaine d'ionisation où le facteur de multiplication vaut 1. Le rapport des impulsions mesurées à cette valeur constante fournit le facteur de multiplication gazeuse. Les figures 8 et 9 indiquent les résultats obtenus dans le volume central et dans le volume externe d'anticoïncidence. Pour fixer le point de travail optimum, on commence par mesurer

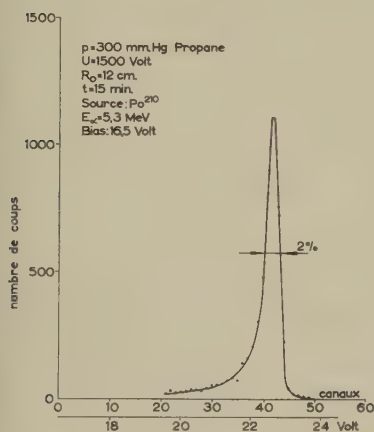


Fig. 6

Spectre  $\alpha$  d'une source de  $\text{Po}^{210}$  pour une pression de 300 mmHg

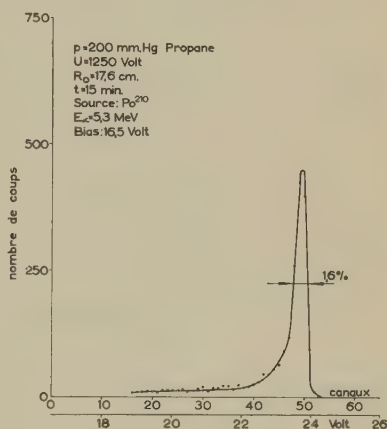


Fig. 7

Spectre  $\alpha$  d'une source de  $\text{Po}^{210}$  pour une pression de 200 mmHg

la largeur à mi-hauteur du pic produit par des neutrons monocinétiques ainsi que le nombre total d'impulsions qui y correspondent. Cette mesure est faite pour différentes tensions jusqu'à ce que la résolution atteigne une valeur optimum plus ou moins constante alors que le taux de comptage continue de tomber. La représentation graphique de la figure 10 donne le résultat d'une telle mesure dans les conditions indiquées sur la figure. Le point de travail optimum choisi correspond au minimum de la courbe obtenue en faisant le rapport de la largeur du pic au taux de comptage pour chaque tension. Les points de fonctionnement ainsi déterminés pour différentes pressions de gaz définissent les courbes de travail du spectromètre indiquées sur les diagrammes des figures 8 et 9.

### 3. Enregistrements de spectres monoénergétiques de neutrons

Pour obtenir des renseignements complets sur la résolution en énergie du spectromètre et l'importance du fond continu parasite, caractéristiques qui dans notre spectromètre dépendent largement des performances

du système d'anticoïncidence, différentes mesures ont été faites avec des neutrons monocinétiques d'énergies variables. Les réactions  $T(p, n)He^3$  et  $D(d, n)He^3$  fournissent des neutrons monoénergétiques entre 1 et 6 MeV approximativement. Ce domaine d'énergie a été prospecté pour différentes pressions du gaz du compteur. La figure 11 permet d'estimer l'évolution

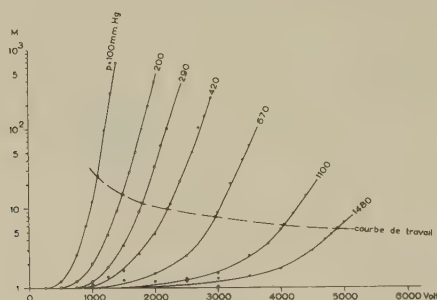


Fig. 8

Facteur de multiplication gazeuse  $M$  pour le compteur central

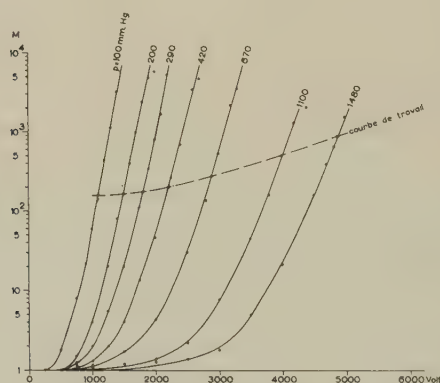


Fig. 9

Facteur de multiplication gazeuse  $M$  pour le système d'anticoïncidence

des caractéristiques étudiées lorsque l'énergie diminue de 3,05 MeV à 1,30 MeV. Pour les deux énergies les plus faibles, on constate que le pic et le spectre continu commencent à se rejoindre, ce qui n'est pas étonnant vu le faible parcours des protons de recul. On constate également que le fond continu d'évènements parasites dans le domaine «interdit» augmente, comme on doit s'y attendre, lorsque l'énergie des neutrons diminue.

Une telle série de mesures permet également de contrôler la linéarité du système d'enregistrement. Le dernier diagramme de la figure 11 indique que cette exigence est bien satisfaite.

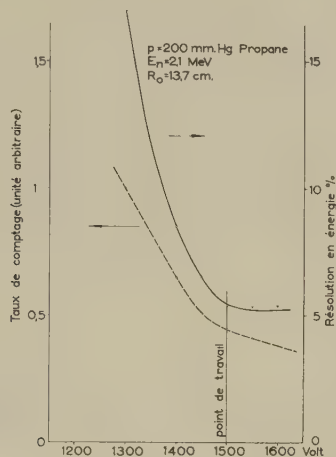


Fig. 10

Influence de la tension du compteur sur le taux de comptage et sur la résolution

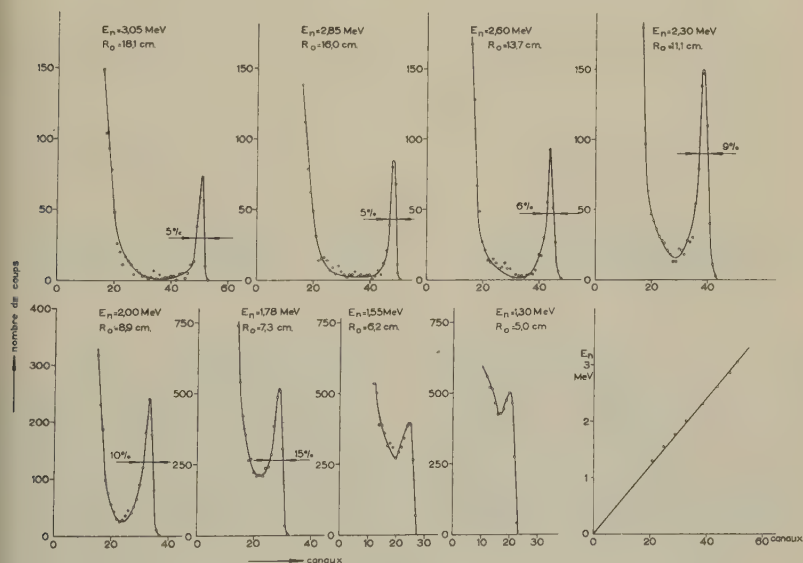


Fig. 11

Spectres de neutrons monocinétiques pour une pression fixe  $p = 290$  mmHg de propane. Le dernier graphique indique la linéarité en énergie du dispositif complet.

Pour des pressions différentes de celle choisie pour cette série, des résolutions semblables ont été observées. Cependant, pour des pressions plus faibles, mais des conditions géométriques identiques, on obtient une résolution optimale améliorée (4% pour  $R_0 = 18,1$  cm et  $p = 150$  mm Hg voir figure 12). Pour les pressions plus grandes, on constate le cas opposé figure 13. Il n'est pas difficile de trouver une explication de ce comportement dans le fait que pour les fortes pressions la densité des ions le long des traces des protons de recul est plus grande ce qui favorise la recombinaison, surtout en fin de trajectoire. Les petites impulsions des compteurs d'anticoïncidence ont donc tendance à être encore réduites. Il en résulte une diminution de l'efficacité de la sélection et une détérioration de la résolution.

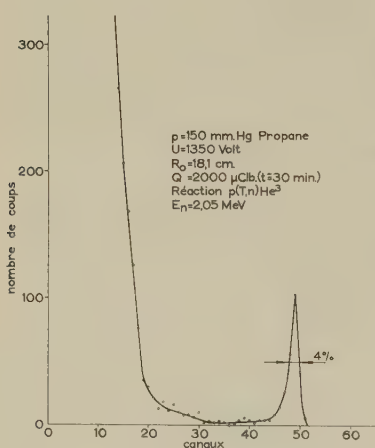


Fig. 12

Spectre d'un faisceau de neutrons  
monoénergétiques de 2,05 MeV

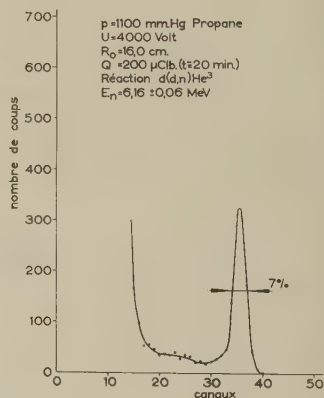


Fig. 13

Spectre d'un faisceau de neutrons  
monoénergétiques de 6,16 MeV

#### 4. Sensibilité directionnelle et bruit de fond

La construction du spectromètre a naturellement pour conséquence une sensibilité directionnelle beaucoup plus grande suivant l'axe. Cette propriété est favorable pour atténuer le bruit de fond de neutrons d'aux particules diffusées dans la salle des cibles et qui peuvent tomber latéralement sur le spectromètre. Le comportement directionnel du spectromètre a été testé par deux irradiations longitudinale et transversale dans des conditions aussi semblables que possible. La figure 14 donne le résultat de ces mesures.

Le freinage des deutérons dans la fenêtre et la paroi terminale de la cible à gaz peut être une source considérable de neutrons parasites, soit par des réactions ( $d, n$ ) qui s'y produisent, soit par la formation de self-target de deutérium. Les propriétés du tantale à ce double point de vue sont favorables. C'est la raison pour laquelle ce métal a été choisi pour les diaphragmes et la plaque terminales de la cible. Pour obtenir une idée de l'importance de ce bruit de fond, des mesures comparatives ont été effectuées avec la cible à gaz remplie de deutérium puis d'hydrogène normal. Ces mesures qui ont été faites après un fonctionnement continu d'environ 40 heures de la cible à gaz donnent l'assurance qu'un état de saturation peut être atteint. On constate dans la figure 15 la faible importance du bruit de fond qui ne dépasse pas dans le domaine du pic la proportion de 1,5%.

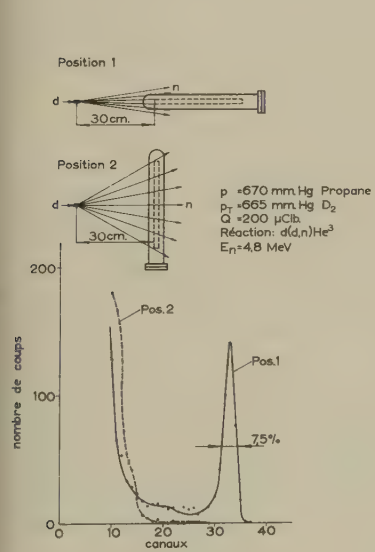


Fig. 14

Directivité du spectromètre  
Les conditions de mesure sont explici-  
tées sur la figure

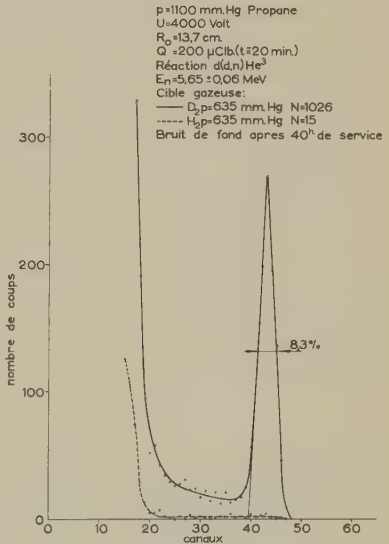


Fig. 15

Mesure comparative d'un spectre de  
neutrons monokinétiques et du fond  
continu perturbateur produit par la  
cible

5. Mesure de l'efficacité absolue du compteur

a) Définition

Nous définissons l'efficacité  $\epsilon$  par le nombre d'impulsions enregistrées dans le pic du spectre, pour chaque neutron d'un faisceau parallèle à l'axe du compteur et pénétrant dans le volume central. Cette grandeur

peut être estimée par une formule du type (voir par exemple BENENSON<sup>22</sup>))

$$\varepsilon = N \sigma_T L \sin^2 \Theta_0$$

$N$  représente le nombre de protons par  $\text{cm}^3$  dans le gaz,  $\sigma_T$  la section efficace totale de collision élastique  $n$ - $p$ .  $\Theta_0$  est l'angle d'ouverture du cône des protons de recul sélectionnés vers l'avant.  $L$  représente la différence entre la longueur efficace du volume central et le parcours maximum  $R$  des protons de recul. Dans notre cas  $L$  n'est pas défini avec grande précision du fait de l'absence du compteur terminal postérieur.

Dans le cas d'une source quasi ponctuelle,  $\varepsilon$  représente l'efficacité relative aux neutrons compris dans un angle solide défini par la section  $\pi a^2$  du volume central et la distance moyenne à la source  $\sqrt{d \cdot (d + L)}$  où  $d$  est la distance séparant la source du front du compteur central. L'imprécision sur les grandeurs  $\Theta_0$  et  $L$  ne permet pas d'utiliser cette formule avec la précision souhaitable; nous avons donc préféré effectuer des mesures directes d'efficacité.

#### b) Méthode de mesure et résultats

La plupart des mesures ont été effectuées par la réaction  $D(d, n)\text{He}$  au moyen de la cible à gaz. Pour déterminer le nombre absolu des neutrons produits il est nécessaire de connaître exactement l'énergie moyenne des deutons sur la cible. On tient compte de la perte d'énergie dans la fenêtre d'entrée de nickel d'environ 100 keV, de la perte d'énergie dans le gaz de la cible, qui pour une pression de 700 mmHg est aussi d'environ 100 keV. Ces pertes d'énergies peuvent s'obtenir avec précision à partir des diagrammes publiés par MARION et FOWLER<sup>29</sup>). La valeur nominale de l'énergie des deutons est dans ces conditions celle qu'ils possèdent lorsqu'ils arrivent au milieu de la cible à gaz. L'imprécision sur l'énergie est donnée par la demi-perte d'énergie subie dans la cible. La fluctuation en énergie du faisceau de deutons avant son entrée dans la cible est négligeable, inférieure à 2 keV, et le straggling d'environ 10 keV produit par la fenêtre de nickel est également faible. Les tables de FOWLER et BROULEY<sup>28</sup>) permettent d'obtenir de façon commode l'énergie des neutrons ainsi que l'imprécision sur cette énergie. Le nombre exact de noyaux de deutérium dans la cible gazeuse s'obtient par mesure de la pression et de la température du gaz ainsi que la longueur de la cellule qui le contient. Comme par suite de l'échauffement local dû au faisceau de deutons, la fenêtre de nickel devient légèrement perméable, la pression a été dans chaque cas lue avant et après la mesure et sa valeur moyenne ainsi déterminée. La charge totale reçue par la cible est mesurée par l'intégrateur de courant déjà décrit. Dans ces conditions et à l'aide des tables de section efficace, de MARION et FOWLER<sup>29</sup>) il est aisé de calculer le nombre



absolu des neutrons produits. Les mesures ont été effectuées avec une distance moyenne source-compteur voisine de 45 cm; l'angle d'ouverture du spectromètre est ainsi de  $1,5^\circ$ . Compte tenu de la précision d'ajustement du spectromètre, il en résulte une incertitude moyenne sur l'angle ne dépassant pas  $\pm 2^\circ$ .

Pour les énergies de neutrons inférieures à 1,8 MeV, la réaction  $T(p,n)He^3$  a été utilisée avec une cible au tritium-titane où le nombre des noyaux de tritium n'était pas connu avec précision. Il a fallu donc opérer un raccordement avec les mesures basées sur la réaction  $D(d,n)He^3$  ce qui limite la précision pour les points de ce domaine d'énergie.

Les mesures ont été effectuées à pression de gaz constante dans le spectromètre, pour une série d'énergies de neutrons choisies de telle sorte que le parcours maximum des protons de recul  $R_0$  prenne différentes valeurs fixées d'avance. A titre de contrôle chaque première mesure était répétée à la fin de la série. On obtient ainsi un réseau complet de points expérimentaux qui est reproduit dans le diagramme de la figure 16 où le logarithme de l'efficacité  $\varepsilon$  est porté en fonction de l'énergie des neutrons. Les courbes plus ou moins horizontales correspondent à des valeurs données du parcours maximum des protons et définissent en même temps des valeurs grossièrement constantes de la résolution. On remarque pourtant, comme déjà indiqué ci-dessus, une légère détérioration de la résolution lorsque la pression augmente.

Ces familles de courbes permettent de prédire toute valeur de l'efficacité  $\varepsilon$  au moyen de la formule d'approximation adaptée au point le plus voisin du réseau.

### c) Estimation de l'erreur

Les valeurs mesurées de l'efficacité sont affectées de certaines erreurs. Pour l'énergie des neutrons l'imprécision est due à l'épaisseur de la cible gazeuse et à l'angle d'ouverture du spectromètre par rapport à la cible. Cette erreur est donnée en chaque point par l'intervalle horizontal, pour autant que cet intervalle dépasse le diamètre dessiné du point. L'imprécision totale de l'efficacité  $\varepsilon$  peut être estimée de la façon suivante: erreur statistique 2 à 6%, incertitude sur la surface du pic 3 à 6%, erreur sur la section efficace de la réaction  $(D,D)$  3 à 5% et de la réaction  $(p,T)$  8%, imprécision sur la mesure de la pression dans la cible 1%, imprécision sur la longueur de la cible 1% (dans le cas de la cible tritium-titane, une imprécision de 3% sur l'épaisseur a été adoptée), imprécision due à l'intégration de courant 1%, effet du bruit de fond et des coïncidences fortuites 2%. Il en résulte une erreur relative moyenne de l'ordre de 10%. Cette estimation fournit les intervalles d'erreur portés verticalement sur le graphique.

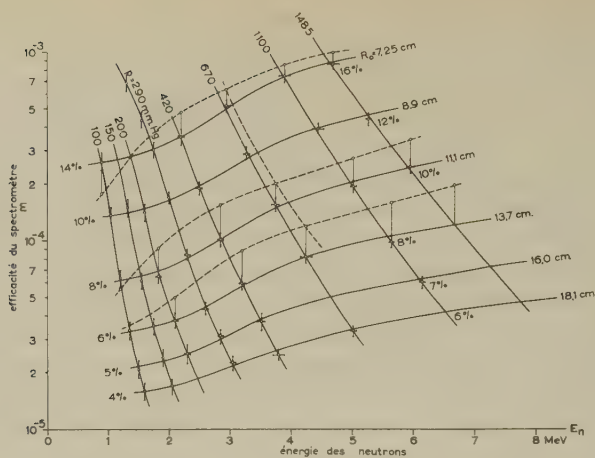


Fig. 16

Réseau de courbes donnant l'efficacité du spectromètre en fonction de l'énergie des neutrons pour différentes pressions du compteur et différents parcours max.  $R_0$  de protons dans le gaz.

Les largeurs de pic indiquées en pourcents sont comprises entre les valeurs données à gauche (pour  $p = 100$  mmHg) et celles données à droite (pour  $p = 1100$  mmHg) resp. 1485 mmHg). Dans l'intervalle une interpolation linéaire le long des courbes  $R_0 = \text{Const.}$  est suffisante.

Les courbes tracées en pointillés ont été obtenues au moyen de la formule théorique avec les données géométriques du compteur. On voit qu'elle prédit l'efficacité absolue à un facteur 1,5 à 2 près.

#### IV. Mesures et résultats

##### 1. Cibles, étalonnage d'énergie et corrections de bruit de fond

Les échantillons de néon utilisés pour la cible gazeuse ont les caractéristiques indiquées dans le tableau I\*).

Tableau I

	Ne <sup>20</sup> %	Ne <sup>21</sup> %	Ne <sup>22</sup> %
Mélange isotopique naturel . .	90,92	0,257	8,82
Ne <sup>20</sup> enrichi . . . . .	99,50	0,105	0,395
Ne <sup>22</sup> enrichi . . . . .	—	—	99,9

\*) Nous aimerions remercier ici très vivement le Prof. K. CLUSIUS de l'Institut de Chimie-Physique de l'Université de Zürich d'avoir aimablement et promptement mis à notre disposition les isotopes enrichis de néon.

Pour le mélange naturel et le  $\text{Ne}^{20}$  la pression dans la cellule à gaz de 2 cm de long était de 400 mmHg. En raison de la plus faible quantité disponible pour l'isotope  $\text{Ne}^{22}$  pratiquement pur, la pression dans la cible à gaz n'était dans ce cas que de 200 mmHg. Pour ces mesures l'énergie du faisceau de deutons a été diminué de 30 keV pour l'amener à la même valeur que pour l'étude des deux autres échantillons. Compte tenu de l'épaisseur de la fenêtre de nickel de 110 keV pour des deutons de 3 MeV, de 60 keV pour la demi-épaisseur de la cible pour des deutons de 2,9 MeV, on obtient pour l'énergie effective des deutons utilisés la valeur  $E_d = (2,83 \pm 0,06)$  MeV.

La distance entre la source et le spectromètre était, comme précédemment, choisie pour définir un angle d'ouverture moyen de  $1,5^\circ$ . Le spectromètre était d'abord rempli de propane à une pression de 290 mm Hg; ces conditions de travail permettent l'exploration du domaine d'énergie compris entre 1,5 et 3,5 MeV.

Les schémas de niveaux des noyaux  $\text{Na}^{21}$  et  $\text{Na}^{23}$  (ENDT et BRAAMS<sup>30</sup>) sont donnés dans les figures 17 et 18. Les groupes de neutrons attendus, pour une énergie des deutons de 2,83 MeV et une direction de  $0^\circ$ , sont indiqués dans le système du laboratoire pour chaque niveau du noyau final des réactions  $\text{Ne}^{20}(d, n)\text{Na}^{21}$  et  $\text{Ne}^{22}(d, n)\text{Na}^{23}$ .

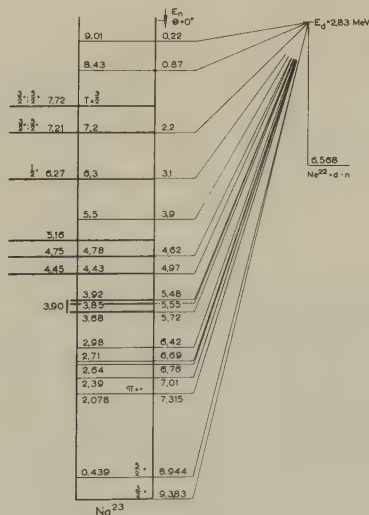


Fig. 17

Schéma de niveaux de  $\text{Na}^{23}$ . Les énergies des deutons et des neutrons correspondent au système du laboratoire. Les niveaux mis en évidence dans ce travail sont marqués par des traits prolongés; parmi ceux-ci, les niveaux à 5,16 et 7,72 MeV sont observés pour la première fois.



déterminer soigneusement le spectre de neutrons produits par cette réaction dans le compteur. La mesure effectuée avec une cible remplie d'hydrogène léger sous un angle de  $0^\circ$  est donnée en figure 20. Il correspond à un courant intégré de  $4000 \mu\text{C}$ . Le pic de 2,57 MeV est très net.

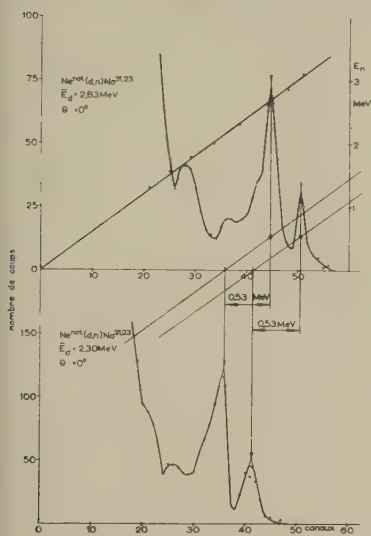


Fig. 19

Contrôle d'étalonnage d'énergie du spectromètre à partir des réactions  $(d, n)$  du néon naturel et deux énergies différentes des deutons. La droite ainsi obtenue, déplacée pour passer par le canal zéro, coïncide avec l'étalonnage par la réaction  $D(d, n)$  (points remplis).

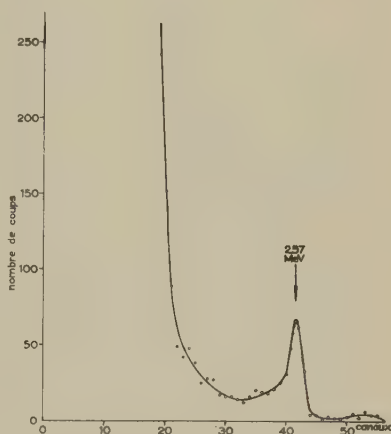


Fig. 20

Spectre de neutrons de bruit de fond émanant de la cible gazeuse. Le pic à 2,57 MeV est produit par la réaction parasite  $\text{C}^{12}(d, n)\text{N}^{13}$ .

Les petites taches brunes observées sur les deux faces de la fenêtre de nickel à l'endroit où elle est traversée par le faisceau de deutons confirme l'origine de cet effet parasite; une étude plus complète montre approximativement qu'un tiers des deutons provient de la plaque terminale et deux tiers de la fenêtre de nickel. Par bonheur, le dépôt de carbone est constitué en un temps relativement court et atteint rapidement une valeur constante; un contrôle périodique permet de contrôler ce fait. Dans ces conditions, la soustraction du fond parasite ne provoque pas de difficultés particulières. La distribution angulaire de la réaction  $\text{C}^{12}(d, n)\text{N}^{13}$  mesurée par BENENSON, JONES et MCELLISTREM<sup>31)</sup> pour une énergie de deutons de 2,76 MeV voisine de la nôtre permet de faire la correction pour les différents angles.

## 2. Groupes de neutrons et mesure absolue de la section efficace différentielle

La connaissance de la forme du spectre pour des neutrons monocinétiques ainsi que de celle du bruit de fond permet de déterminer la position des différents groupes de neutrons par décomposition en spectres particuliers. Une telle reconstruction est indiquée dans la figure 21 pour une mesure effectuée avec le mélange naturel d'isotopes.

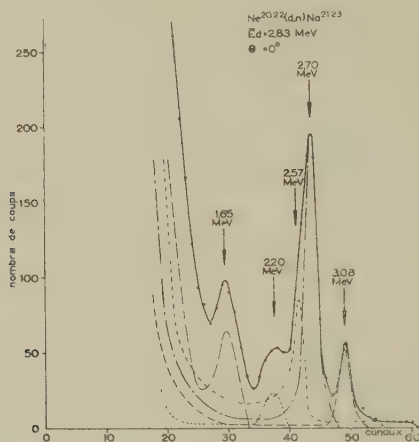


Fig. 21

Spectre de neutrons de la réaction  $(d, n)$  avec le néon naturel entre 1,5 et 3,5 MeV. La courbe observée est décomposée en spectres individuels de groupes de neutrons monocinétiques. Le groupe à 2,57 MeV provient de la réaction  $C^{12}(d, n)N^{13}$ . Courant intégré total 5000  $\mu C$ .

Il est clair que l'utilisation du néon naturel ne permet pas immédiatement une attribution univoque des énergies. Les mesures les plus complètes ont donc été effectuées avec les cibles d'isotopes séparés. Le spectre de neutrons et sa décomposition en spectres individuels pour la réaction  $Ne^{20}(d, n)Na^{21}$  sous un angle de  $0^\circ$  sont donnés dans la figure 22. Le spectre correspondant à la réaction  $Ne^{22}(d, n)Na^{23}$  est représenté dans la figure 23. La comparaison des deux spectres permet une identification immédiate des différents groupes de neutrons. Un résumé de ces résultats est donné dans le tableau II. On constate qu'en effet deux groupes de neutrons participent au pic de 3,08 MeV détecté avec le mélange naturel d'isotopes. En outre, un résultat intéressant est que le groupe de neutrons de 1,65 MeV n'apparaît que pour la réaction avec  $Ne^{22}$  et doit par conséquent être attribué à un niveau de  $Na^{23}$  d'une énergie de 7,72 MeV. Aucun indice n'est visible pour le niveau attendu dans  $Na^{23}$  à 1,47 MeV (fig. 18). Ce niveau devrait fournir un groupe de neutrons



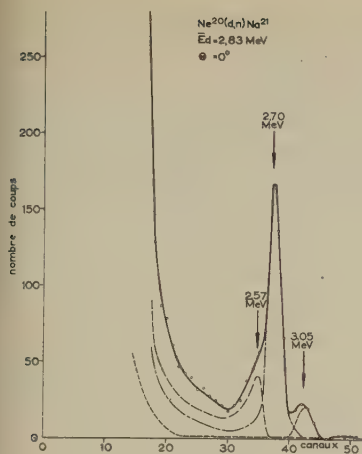


Fig. 22

Spectre de la réaction  $\text{Ne}^{20}(d, n)\text{Na}^{21}$  entre 1,5 et 3,5 MeV. Courant intégré total 4000  $\mu\text{C}$ .

Mêmes remarques que pour la fig. 21.

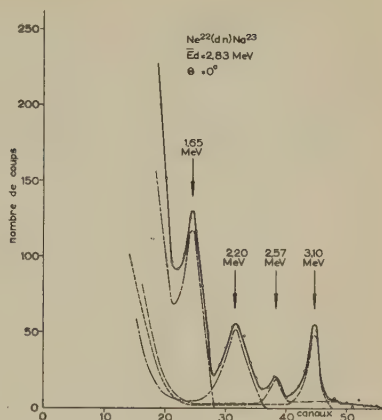


Fig. 23

Spectre de neutrons pour la réaction  $\text{Ne}^{22}(d, n)\text{Na}^{23}$  entre 1,5 et 3,5 MeV. Courant intégré total 1000  $\mu\text{C}$ .

Mêmes remarques que pour la fig. 21.

voisinage de 1,6 MeV. Comme il n'est pas exclu que si ce groupe est faible, il puisse être recouvert par le bruit de fond relativement important, d'autres mesures ont été entreprises avec une pression de 150 mmHg dans le compteur; ce choix diminue les impulsions indésirables dans le domaine d'énergie où ce groupe devrait apparaître. Les résultats d'une telle mesure sont donnés dans la figure 24. On voit que s'il existe, le niveau en question ne doit pas se manifester avec une section efficace supérieure à 0,3 millibarn par stéradian. Les autres mesures faites dans les mêmes conditions pour des angles compris entre 0 et 120° de 15 en 15° fournissent des distributions d'impulsions du même type que celles visibles dans la figure 24. Remarquons que pour ces angles, l'efficacité du spectromètre au voisinage de 1,6 MeV est plus grande que pour 0°. A titre de comparaison, nous donnons dans la figure 25 un spectre obtenu dans les mêmes

Tableau II

$E_d = 2,83 \text{ MeV}$	$\text{Ne}^{20}(d, n)\text{Na}^{21}$		$\text{Ne}^{22}(d, n)\text{Na}^{23}$		
$E_n$ (MeV)	3,05	2,70	3,10	2,20	1,65
Valeur $Q$ (MeV)	0,25	-0,10	0,30	-0,64	-1,15
$E^*$ (MeV)	Etat fondamental	0,33	6,27	7,21	7,72

conditions mais avec le  $\text{Ne}^{22}$ . Ici le pic à 1,65 MeV correspond à un niveau de 7,72 MeV de  $\text{Na}^{23}$  et est très nettement visible \*).

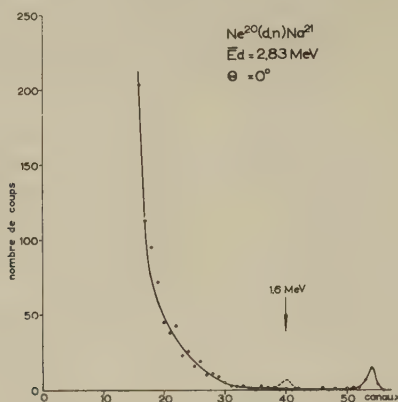


Fig. 24

Spectre de neutrons de la réaction  $\text{Ne}^{20}(d, n)\text{Na}^{21}$  pour le domaine d'énergie 1 à 2 MeV. Le pic à l'extrémité droite est instrumental et provient de la superposition de impulsions dépassant la limite de saturation du système détecteur. En pointillés est représenté, au voisinage de 1,6 MeV, un pic hypothétique correspondant à une section efficace de 0,3 mb/stérad.

Pour la détection des groupes de neutrons d'une énergie supérieure à 3,5 MeV, correspondant aux niveaux inférieurs de  $\text{Na}^{23}$ , il est indispensable d'augmenter la pression du gaz dans le spectromètre. Avec une pression de 670 mmHg, le domaine d'énergie compris entre 3 et 7 MeV peut être exploré de façon optimale. Les mesures mettent en évidence (fig. 26) à côté du groupe déjà repéré de 3,10 MeV, 4 groupes distincts de neutrons que l'on peut faire correspondre à des niveaux de  $\text{Na}^{23}$  de 5,16; 4,75; 4,4 et 3,90 MeV. De ceux-ci, les trois derniers sont déjà connus (fig. 17), tandis que celui de 5,16 MeV est indiqué ici pour la première fois. Le niveau voisin attendu à 5,5 MeV n'apparaît pas dans nos mesures; il est cependant suffisamment éloigné pour qu'on puisse affirmer l'existence du niveau de 5,16 MeV. La largeur considérable du pic de 5,50 MeV de la figure 26 comparée aux autres, montre que probablement il est la superposition des 3 groupes correspondant aux niveaux de 3,92; 3,85 et même 3,68 MeV. Les niveaux excités de  $\text{Na}^{23}$  situés au-dessous ne se laissent pas

\*) Remarque lors de la correction des épreuves: R. E. BENENSON et L. J. LIDOFSE ont récemment étudié la réaction  $\text{Ne}^{20}(d, n)\text{Na}^{21}$  pour  $E_d = 4,87$  MeV. Comme nous ils n'ont pas pu détecter de niveau à 1,47 MeV et ont trouvé le niveau de 0,33 MeV avec  $l_p = 2$ . (Communication privée).

résoudre et se fondent dans la partie supérieure du spectre. Il est remarquable de constater cette rapide diminution de section efficace pour les niveaux situés au-dessous de celui de 6,3 MeV. La chute d'efficacité du spectromètre pour les grandes énergies de neutrons ne suffit pas en effet et de loin à expliquer une telle décroissance. Des mesures faites tous les 15° entre 0 et 90° montrent le même comportement de ces groupes de neutrons aux divers angles.

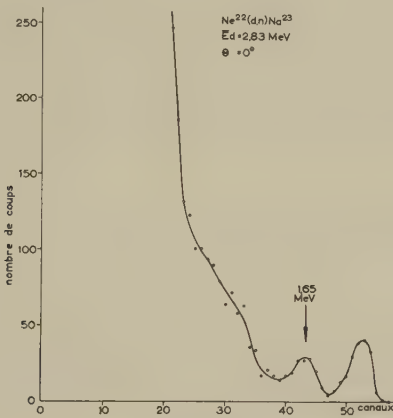


Fig. 25

Spectre observé pour la réaction  $\text{Ne}^{22}(d, n)\text{Na}^{23}$  entre 1 et 2 MeV. Le pic tout à droite est d'origine instrumentale. Celui, très net, de 1,65 MeV provient d'un niveau excité de  $\text{Na}^{23}$  à 7,72 MeV.

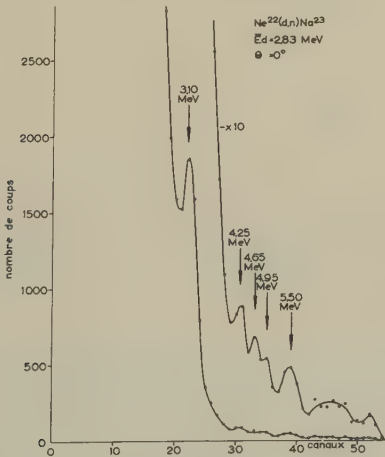


Fig. 26

Spectre de neutrons de  $\text{Ne}^{22}(d, n)\text{Na}^{23}$  entre 3 et 7 MeV

### 3. Mesure de la distribution angulaire

La répartition angulaire a été mesurée dans un intervalle de  $0^\circ$  à  $150^\circ$  le plus souvent en intervalles de  $15^\circ$  et avec des valeurs intermédiaires supplémentaires dans les domaines à variation rapide. Les courbes donnant la variation de l'énergie des neutrons dans le système du laboratoire en fonction de l'angle (telles qu'on peut les calculer par exemple au moyen des formules données par FOWLER et BROMLEY<sup>32</sup>), sont représentées dans la figure 27, séparément pour chaque groupe de neutrons. On voit que la réaction parasite du carbone a tendance à contaminer le groupe de 0,33 MeV du  $\text{Ne}^{20}$  pour les faibles angles et le groupe de 7,21 MeV du  $\text{Ne}^{22}$  au-dessus de  $120^\circ$ . Comme elle est cependant facilement identifiable on peut soustraire sa contribution sans trop de difficulté.

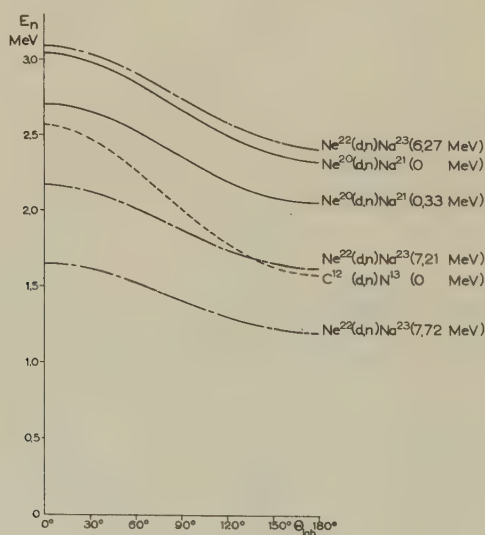


Fig. 27

Courbes donnant la variation de l'énergie avec l'angle (système du Lab.) pour les différents groupes de neutrons observés ( $E_D = 2,83$  MeV)

La variation de l'énergie avec l'angle permet un contrôle de la consistance interne des mesures d'énergie. La position des différents groupes doit se déplacer linéairement sur les canaux du sélecteur d'impulsions en donnant une droite dont l'origine est située dans le canal zéro. Les figures 28 et 29 montrent ces droites dans le cas de  $\text{Ne}^{20}$  et de  $\text{Ne}^{22}$ . Le résultat est très satisfaisant.

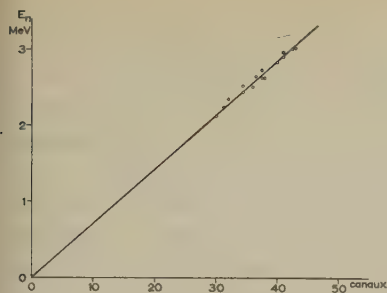


Fig. 28

Test de consistance interne des  
mesures d'énergie pour la réaction  
 $\text{Ne}^{20}(d, n)\text{Na}^{21}$

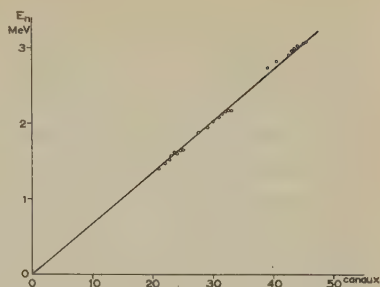


Fig. 29

Même graphique qu'en fig. 28 mais  
pour la réaction  $\text{Ne}^{22}(d, n)\text{Na}^{23}$

## V. Discussion et conclusions

### 1. Etat fondamental de $\text{Na}^{21}$

La distribution angulaire obtenue pour le groupe de neutrons correspondant à l'état fondamental de  $\text{Na}^{21}$  soit avec le mélange naturel de néon soit avec l'isotope  $\text{Ne}^{20}$  est donnée dans les figures 30 et 31. Sur cette dernière figure on a tracé également les courbes de distributions angulaires prédites par la théorie de Butler pour différentes valeurs de  $l$  et du paramètre  $r_0$ . On constate d'abord qu'il est possible dans le cas du mélange naturel de distinguer la contribution de la réaction  $\text{Ne}^{22}(d, n)\text{Na}^{23}$  (niveau de 6,27 MeV) dont les caractéristiques plus précises seront données plus loin.

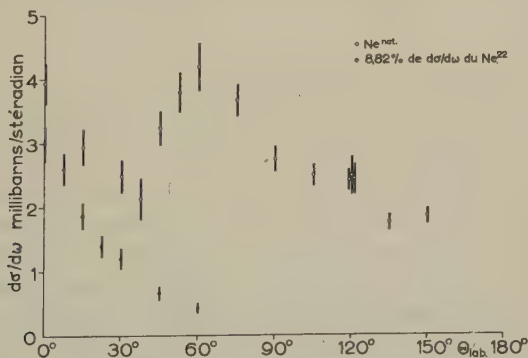


Fig. 30

Distribution angulaire composite des neutrons de 3,08 MeV de la réaction  
 $\text{Ne}^{\text{nat}}(d, n)\text{Na}^{21, 23}$  (système du lab.)

On constate que la meilleure adaptation est obtenue pour  $l = 3$  et un rayon d'interaction  $r_0 = 6f$ . Comme le niveau fondamental de  $\text{Ne}^{20}$  est  $0^+$  cela conduit à une parité négative et un spin  $5/2$  ou  $7/2$  pour le niveau fondamental de  $\text{Na}^{21}$ . Il est clair qu'il ne faut pas donner une importance trop grande à ce résultat. D'une part l'accord entre les points de mesure et la courbe théorique n'est que très approximatif, et d'autre part, il est plus que probable que le niveau fondamental de  $\text{Na}^{21}$  soit  $3/2^+$ . En effet le noyau miroir  $\text{Ne}^{21}$  possède un spin  $3/2^+$ , valeur déterminée par jets atomiques (par exemple HUBBS et GROSOFF<sup>33</sup>) de plus la désintégration  $\beta^+$  de  $\text{Na}^{21}$  en  $\text{Ne}^{21}$  étudiée par WALLACE et WELCH<sup>34</sup> est conforme à ce qu'on peut attendre des noyaux miroirs et possède une valeur  $f \cdot t$  de 3800 secondes indiquant une transition superpermise.

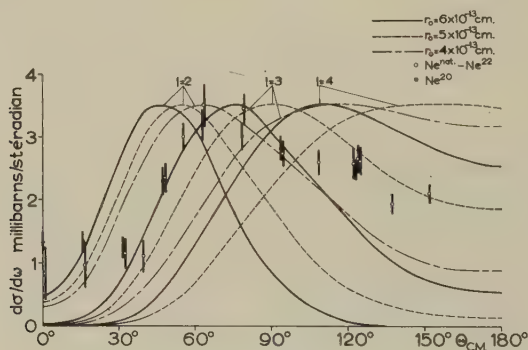


Fig. 31

Distribution angulaire (système du C. M.) pour l'état fondamental de  $\text{Na}^{21}$  conjointement avec des courbes théoriques de Butler pour différents paramètres  $l$  et  $r_0$ .

Le modèle en couche prévoit pour le noyau cible  $\text{Ne}^{20}$  la configuration suivante pour les 10 protons comme pour les 10 neutrons:  $(1s\ 1/2)^2 (1p\ 3/2)^4 (1p\ 1/2)^2 (1d\ 5/2)^2 + 4$  trous.

Pour former un noyau  $\text{Na}^{21}$  dans l'état fondamental, un proton supplémentaire  $1d_{5/2}$  doit être introduit; du point de vue du modèle à une particule, le spin de l'état fondamental devrait donc être  $5/2$ . On sait cependant que pour l'état fondamental de  $\text{Na}^{23}$ , les trois protons  $1d_{5/2}$  se couplent en une sous-couche de spin résultant  $3/2$ , cette configuration  $(1d\ 5/2)_{3/2}$  ayant la plus basse énergie pour les noyaux légers. Cela confirmerait indirectement par analogie la valeur  $3/2$  pour le spin de  $\text{Na}^{21}$ . Ces considérations exigeraient donc pour la réaction  $(d, n)$  le moment angulaire  $l = 2$  pour le proton capturé.



On peut se demander si un accord avec ce choix de  $l$  pour la courbe théorique peut s'obtenir en abaissant la valeur de  $r_0$  à 4 f (courbe points-traités sur la figure 31) et en invoquant l'interaction de Coulomb et l'interaction nucléaire pour expliquer le déplacement du maximum expérimental vers la droite. L'étude de l'effet coulombien sur les réactions  $(d, n)$  par Yoccoz<sup>35)</sup> montre que le maximum de la distribution angulaire peut être déplacé aussi bien vers les angles plus petits que vers les angles plus grands; d'ailleurs les déplacements estimés dans les cas qui ont été étudiés restent faibles. De son côté, la perturbation nucléaire qui est attractive a tendance en général à déplacer le maximum vers les angles plus petits. Il semble difficile de toute façon d'essayer, par ces corrections, d'améliorer la concordance entre la théorie de Butler et nos mesures. La modification de structure nucléaire consécutive à la capture du proton est probablement trop complexe pour justifier les approximations de la théorie puisqu'elle conduit à un regroupement des deux protons  $1d_{5/2}$  déjà présents. La faiblesse relative de la section efficace observée semble bien indiquer qu'il s'agit d'un processus compliqué. Sous ce rapport, il est intéressant de mentionner les mesures de BURROWS *et coll.*<sup>36)</sup> qui ont étudié la réaction  $\text{Ne}^{20}(d, p)\text{Ne}^{21}$ ; en effet le niveau fondamental de  $\text{Ne}^{21}$  a les mêmes caractéristiques pour la configuration des neutrons. Ces auteurs trouvent une distribution angulaire isotrope pour l'état fondamental. Il est possible qu'un calcul basé sur les ondes distordues rende mieux compte d'un cas de ce genre que la théorie de Butler.

L'explication de ce désaccord par l'existence d'un niveau excité très voisin de l'état fondamental et par conséquent expérimentalement confondu ne paraît pas devoir être retenu. La valeur du moment angulaire  $l = 3$  exige la capture d'un proton  $1f$  ce qui n'est guère explicable du point de vue du modèle en couche qui prévoit d'abord des états  $2s$  et  $1p_{3/2}$ .

## 2. Premier niveau excité de $\text{Na}^{21}$

Les résultats relatifs à ce niveau sont donnés dans la figure 32 conjointement avec les courbes théoriques de Butler. Ici de nouveau les mesures effectuées avec le mélange isotopique naturel et l'isotope  $\text{Ne}^{20}$  sont concordantes dans les limites des erreurs statistiques. On voit que la meilleure adaptation s'obtient pour  $l = 2$  et  $r_0 = 6f$  ce qui implique pour le niveau final l'attribution  $3/2^+$  ou  $5/2^+$ . Il est tentant d'admettre que ce premier niveau excité corresponde à l'état à une particule produit par l'adjonction au noyau cible de spin 0 d'un proton  $1d_{5/2}$  qui ne se couplerait pas aux deux autres comme c'est le cas pour l'état fondamental. Dans ces conditions l'énergie d'excitation de 0,33 MeV représenterait la différence d'énergie entre l'état couplé et non couplé des trois protons. Il

existe donc une bonne probabilité pour que le niveau en question ait spin  $5/2$  et parité  $+$ .

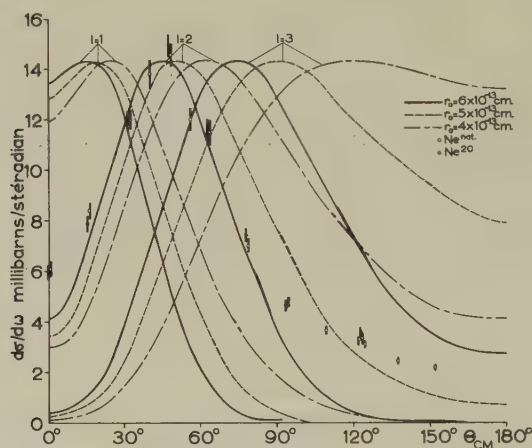


Fig. 32

Distribution angulaire pour le niveau de 0,33 MeV de  $\text{Na}^{21}$

### 3. Niveau de 6,27 MeV de $\text{Na}^{23}$

La situation dans ce cas est représentée sur la figure 33. Par suite du bruit de fond considérable, les mesures n'ont pu se faire au-delà de  $60^\circ$ . On a pu observer cependant que la section efficace restait, jusque vers  $135^\circ$ , inférieure à celle mesurée pour  $60^\circ$ . La valeur  $l = 0$  est ici clairement indiquée ce qui impose au niveau de 6,27 MeV un spin  $1/2$  et une parité  $+$ .

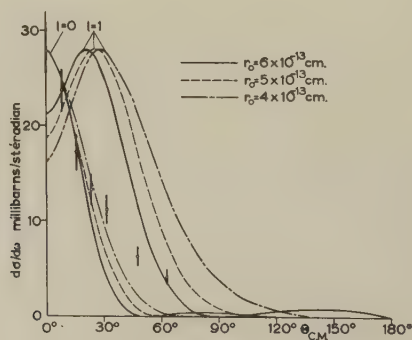


Fig. 33

Distribution angulaire pour le niveau de 6,27 MeV de  $\text{Na}^{23}$

4. Niveau de 7,21 MeV de  $\text{Na}^{23}$ 

La distribution angulaire est donnée figure 34.

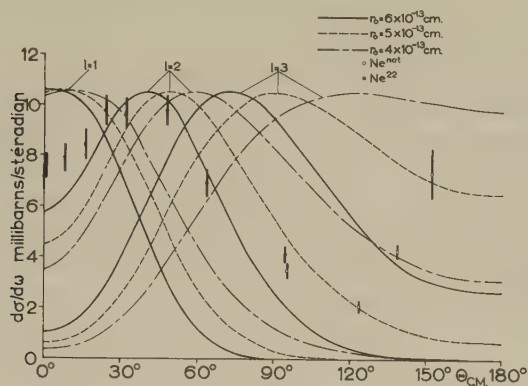


Fig. 34

Distribution angulaire pour le niveau de 7,21 MeV de  $\text{Na}^{23}$

Pour les petits angles, seul l'isotope  $\text{Ne}^{22}$  a été utilisé; le mélange isotopique fournit en effet une contribution perturbatrice provenant du premier niveau excité de  $\text{Na}^{21}$ . C'est seulement au-dessus de  $90^\circ$  que des mesures ont également pu être faites avec le néon naturel. Dans ce domaine angulaire cependant une complication supplémentaire provient de la réaction  $\text{C}^{12}(d, n)\text{N}^{13}$  (voir fig. 27). Comme nous l'avons déjà dit, la section différentielle de cette réaction est heureusement suffisamment bien connue pour que sa contribution puisse être soustraite. La meilleure adaptation aux courbes de Butler est obtenue pour  $l = 2$  et  $r_0 = 6\text{f}$ . On en déduit pour ce niveau un spin  $3/2$  ou  $5/2$  et une parité  $+$ . Il est intéressant ici de noter le maximum prononcé vers l'arrière dont l'origine demanderait à être étudiée spécialement.

5. Niveau de 7,72 MeV de  $\text{Na}^{23}$ 

Comme le montre la figure 35, une adaptation raisonnable est obtenue pour la courbe correspondant à  $l = 2$  et à  $r_0 = 6\text{f}$ . Il en découle pour ce niveau un spin  $3/2$  ou  $5/2$  et une parité  $+$ . Pour des raisons que nous allons exposer nous pensons d'autre part qu'il s'agit du premier niveau de spin isotopique  $T = 3/2$  de  $\text{Na}^{23}$ . La composante  $z$  de l'isospin est dans le cas de  $\text{Na}^{23}$   $T_3 = -1/2$ . Si l'on soustrait de l'énergie la liaison de  $\text{Na}^{23}$  l'énergie de Coulomb et celle qui correspond à la différence de masse entre protons et neutrons on obtient une valeur supérieure d'environ 8 MeV à l'énergie de liaison du noyau  $\text{Ne}^{23}$ . Celui-ci est caractérisé par une

composante d'isospin  $T_3 = -3/2$ . Il s'ensuit que l'état fondamental et tous les niveaux excités de  $\text{Na}^{23}$  d'une énergie inférieure à 8 MeV environ doivent posséder un isospin  $T = 1/2$ . Le premier niveau ayant  $T = 3/2$  et homologue du niveau fondamental de  $\text{Ne}^{23}$  avec  $J = 3/2^+$  ou  $5/2^+$  doit donc se trouver au voisinage de 8 MeV. D'après nos mesures, les deux niveaux de 7,21 MeV et 7,72 MeV entrent en ligne de compte. Cependant les résultats concernant la réaction  $\text{Na}^{23}(d, d')\text{Na}^{23*}$  et mentionnés par ENDT et BRAAMS<sup>30</sup>) ne mettent en évidence que le niveau de 7,21 MeV. Par suite de la règle de sélection de l'isospin et comme  $T = 0$  pour le deuton, il est clair que ce niveau doit avoir même isospin  $T = 1/2$  pour le niveau fondamental. Pour la réaction  $\text{Ne}^{22}(d, n)\text{Na}^{23}$ , où l'état initial de  $\text{Ne}^{22}$  possède  $T = 1$  et le nucléon émis  $T = 1/2$ , un état final avec  $T = 3/2$  aussi bien que  $T = 1/2$  peut être formé.

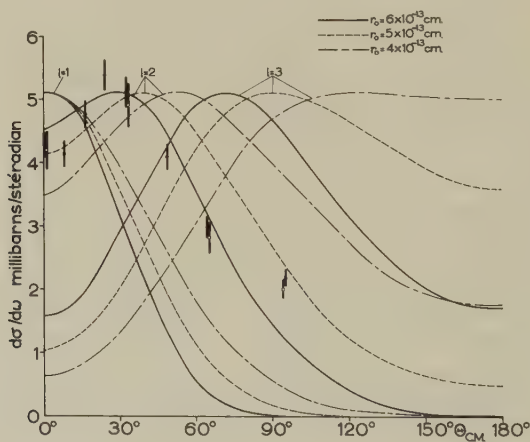


Fig. 35

Distribution angulaire pour le niveau de 7,72 MeV de  $\text{Na}^{23}$ . Les points  $\circ$  ont été obtenus pour une pression  $p = 290$  mmHg dans le spectromètre; ceux marqués  $\odot$  pour  $p = 150$  mmHg.

Ces considérations sont donc en faveur de notre conclusion que le niveau de 7,72 MeV est le premier niveau de  $\text{Na}^{23}$  d'isospin  $T = 3/2$ .

### 6. Largeurs réduites de niveaux

Pour le calcul des largeurs réduites à partir de distributions angulaires mesurées plusieurs méthodes ont été proposées. KUEHNER *et coll.*<sup>9)</sup> déduisent de leurs résultats deux largeurs de niveaux en utilisant plusieurs des techniques recommandées. Le résultat montre qu'aucune des méthodes plus compliquées ne fournit essentiellement de meilleurs résultats.

que la simple adaptation d'une courbe de Butler au maximum dominant. Pour cette raison, nous avons choisi pour nos calculs cette méthode simple. La formule indiquée par MACFARLANE et FRENCH<sup>12)</sup> est spécialement appropriée (voir appendice). Cette façon de faire possède de plus l'avantage que les largeurs réduites ainsi calculées peuvent immédiatement être comparées aux nombreux résultats rassemblés par ces auteurs. Les valeurs que nous avons trouvées sont indiquées dans le tableau III où est résumé l'ensemble de nos résultats. La largeur réduite pour l'état fondamental de  $\text{Na}^{21}$  a été calculée avec les deux valeurs de  $l$  compatibles avec les résultats expérimentaux sans pourtant que la différence soit significative. La comparaison qui serait intéressante entre les largeurs réduites des premiers niveaux excités des noyaux miroirs  $\text{Ne}^{21}$  et  $\text{Na}^{21}$  n'est pas possible, seules les valeurs relatives des sections efficaces de la réaction  $\text{Ne}^{20}(d, p)\text{Ne}^{21}$  ayant été déterminées<sup>36)</sup>.

En ce qui concerne les limites d'erreurs affectant nos mesures nous pouvons donner les indications suivantes: la détermination des groupes de neutrons individuels est affectée d'une erreur maximum de  $\pm 0,05$  MeV. La différence entre la valeur attendue de 0,40 et la valeur mesurée de 0,33 MeV pour le premier niveau excité de  $\text{Na}^{21}$  requiert une mesure plus précise par observation de la raie  $\gamma$  de désexcitation. Remarquons que la réaction  $\text{Ne}^{20}(d, p)\text{Ne}^{21}$  qui intervient simultanément dans la cible, peuple également un niveau excité de  $\text{Ne}^{21}$  dont l'énergie connue est de 0,35 MeV. On observera donc la superposition des deux raies  $\gamma$ . Comme les sections efficaces pour les réactions  $(d, n)$  et  $(d, p)$  sont du même ordre de grandeur, les intensités des raies  $\gamma$  le seront également. Les mesures que nous avons effectuées ont fourni un pic unique très voisin de 0,35 MeV dont la forme suggère la coalescence de deux raies presque identiques. Ce résultat assure la valeur mesurée de 0,33 MeV à  $\pm 0,03$  MeV près. L'imprécision de l'énergie des groupes de neutrons supérieurs à 3,1 MeV correspondant au niveau inférieur de  $\text{Na}^{23}$  est plus grande et atteint 0,10 à 0,20 MeV. Cette imprécision affecte également les valeurs  $Q$  ainsi que les énergies d'excitation déterminées pour ces niveaux.

Les intervalles d'erreurs que nous avons fait figurer sur les distributions angulaires sont uniquement d'origine statistique. D'autres incertitudes s'y ajoutent qui portent l'erreur qui affecte la valeur absolue des sections efficaces différentielles à environ 16%. C'est donc avec la même précision qu'ont pu être extraites les largeurs réduites.

Un résumé d'ensemble des résultats obtenus est présenté dans les tableaux III et IV. Nous relèverons en particulier les constatations suivantes: la valeur de seuil observée par MARION, SLATTERY et CHAPMAN<sup>19)</sup> et attribuée à un niveau de 1,47 MeV de  $\text{Na}^{21}$  correspond en fait à un niveau de 7,72 MeV de  $\text{Na}^{23}$ . Aucun niveau de  $\text{Na}^{21}$  d'énergie com-



prise entre 1,4 et 2 MeV n'a été observé avec une section efficace différentielle supérieure à 0,3 mb/sterad.

Tableau III

Réaction	Ne <sup>20</sup> (d, n)Na <sup>21</sup> $E_d = 2,83$ MeV		Ne <sup>22</sup> (d, n)Na <sup>23</sup> $E_d = 2,83$ MeV		
$E_n$ (MeV) $\vartheta = 0^\circ$	$3,05 \pm 0,05$	$2,70 \pm 0,03$	$3,10 \pm 0,05$	$2,20 \pm 0,05$	$1,65 \pm 0,05$
$Q$ (MeV)	$0,25 \pm 0,05$	$-0,10 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,05$	$-0,64 \pm 0,05$	$-1,15 \pm 0,05$
$E^*$ (MeV)	niveau fondamental	$0,33 \pm 0,03$	$6,27 \pm 0,05$	$7,21 \pm 0,05$	$7,72 \pm 0,05$
$l_p$	2; 3	2	0	2	2
$J^\pi$	$3/2^+ 5/2^+ 5/2^- 7/2^-$	$3/2^+ 5/2^+$	$1/2^+$	$3/2^+ 5/2^+$	$3/2^+ 5/2^+$
$\left(\frac{d\sigma}{d\omega}\right)_{\max}$ (mb/sterad)	$3,5 \pm 0,5$	$14,3 \pm 2,0$	$28 \pm 4$	$10,5 \pm 1,8$	$5,1 \pm 0,9$
$(2J+1)\Theta^2$	$0,035(l=2)$ $0,059(l=3)$	0,070	0,012	0,073	0,021
valeur la plus probable de $J^\pi$	$3/2^+$	$5/2^+$	$1/2^+$		
$\Theta^2$	0,0089	0,012	0,0062		

Ce niveau de 7,72 MeV de Na<sup>23</sup> est probablement le premier niveau de ce noyau ayant un isospin  $T = 3/2$ . Les groupes de neutrons de la réaction Ne<sup>22</sup>(d, n)Na<sup>23</sup> correspondant au niveau inférieur de Na<sup>23</sup> sont caractérisés par une section efficace très faible et ne semblent pas présenter de distribution angulaire typique d'une réaction de stripping.

Tableau IV

Réaction	Ne <sup>22</sup> (d, n)Na <sup>23</sup> $E_d = 2,83$ MeV			
$E_n$ (MeV) $\vartheta = 0^\circ$	$4,25 \pm 0,10$	$4,65 \pm 0,15$	$4,95 \pm 0,20$	$5,50 \pm 0,10$
$Q$ (MeV)	$1,41 \pm 0,10$	$1,82 \pm 0,15$	$2,12 \pm 0,20$	$2,67 \pm 0,10$
$E^*$ (MeV)	$5,16 \pm 0,10$	$4,75 \pm 0,15$	$4,45 \pm 0,20$	$3,90 \pm 0,10$

Du point de vue du mécanisme de réaction, il est intéressant de constater que pour les autres niveaux la simple théorie de Butler permet de rendre compte d'une façon satisfaisante des maxima dominants des distri-



butions angulaires en dépit de la faible énergie des deutons incidents, sensiblement égal à la hauteur de la barrière de Coulomb. A ce point de vue l'état fondamental de  $\text{Na}^{21}$  fait exception.

Les détails de distribution angulaire aux grands angles ne sont pas en accord avec la théorie simple. Cela ne signifie pas que le mécanisme de réaction soit en contradiction avec les hypothèses de stripping.

Un calcul plus détaillé, utilisant la méthode des ondes distordues devrait pouvoir fournir des informations plus complètes sur ce point. Nous avons pour cette raison tenté de déterminer soigneusement les valeurs absolues des sections différentielles de réactions dans l'espoir que de tels calculs qui exigent des moyens considérables puissent être bientôt effectués.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à tous les collaborateurs de l'Institut de Physique qui nous ont apporté leur concours dans cette recherche, soit par des discussions, soit par leur aide technique. Le constant appui de M. E. GRAF, ingénieur-électronicien de notre Institut doit être spécialement relevé.

Ce travail a été réalisé avec l'aide financière de la Commission Suisse de la Science Atomique.

## Appendice

La théorie de Butler fournit une expression pour la section efficace différentielle d'une réaction de stripping.

Les hypothèses dont elle fait usage sont les suivantes:

a) Approximation coulombienne: On néglige toute interaction de Coulomb entre le noyau et le deuton ou le proton.

b) Approximation nucléaire: On fait les trois hypothèses suivantes:

Pas d'interaction entre noyau cible et particule émise (neutron).

Pas d'interaction entre proton et neutron après que le proton soit capturé par le noyau cible.

Pas de diffusion élastique et inélastique du deuton incident par le noyau cible.

Pour la réaction  $A(d, n)B$  du noyau cible de masse  $A.m$  avec un noyau final de masse  $(A+1)m$ , la section différentielle prend la forme (BUTLER<sup>37</sup>) formule (3.26) où nous utilisons la définition usuelle des fonctions de Bessel sphériques  $j_l$  et  $h_l^{(1)}$ :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\omega} = \frac{N^2 r_0 M_d M_n}{M_p^2 \hbar^2} \frac{\hbar_n}{\hbar_d} \frac{2J+1}{2J_0+1} \left\{ \frac{1}{K^2 + \alpha^2} - \frac{1}{K^2 + \beta^2} \right\}^2 \times \quad (\text{AI})$$

$$\times \sum_l \gamma_l r_0^2 \left| W \left\{ j_l(q r_p), \frac{\hbar_l^{(1)}(i \kappa_0 r_p)}{\hbar_l^{(1)}(i \kappa_0 r_0)} \right\}_{r_p=r_0} \right|^2.$$

Les symboles ont la signification suivante:

$\theta$  = angle entre  $\mathbf{k}_n$  et  $\mathbf{k}_d$  dans le système C. M.

$$M_d = \frac{2A}{A+2} m; \quad M_p = \frac{A}{A+1} m; \quad M_n = \frac{A+1}{A+2} m,$$

sont les masses réduites pour le système deuton-noyau cible, proton-noyau cible et neutron-noyau final.

$$k_d = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 M_d E_d} \quad \text{et} \quad k_n = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 M_n E_n}$$

sont les nombres d'onde correspondant au deuton et au neutron;

$$\kappa_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 M_p (Q + \varepsilon_0)}$$

celui du proton;  $E_d$  et  $E_n$  sont les énergies de la voie d'entrée (deuton + noyau cible) et de la voie de sortie (neutron + noyau final);  $\varepsilon_0 = 2,226$  MeV est l'énergie de la liaison du deuton.

$$K = \frac{1}{2} k_d - k_n,$$

$$q = k_d - \frac{A}{A+1} k_n = \text{impulsion transmise au noyau (en unités } \hbar)$$

(toutes ces grandeurs sont relatives au système C. M.).

$J_0$ ;  $J$  et  $l$  représentent respectivement les spins du noyau initial et du noyau final et le moment angulaire du proton capturé.  $r_0$  est le rayon d'interaction correspondant à la «surface» du noyau. Les constantes  $N$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  apparaissent dans la fonction d'onde radiale du deuton de Hulthen:

$$\chi(q) = \frac{N}{\sqrt{4\pi}} \frac{e^{-\alpha q} - e^{-\beta q}}{q}$$

$$\alpha = 4,314 \text{ f}; \quad \beta \cong 7 \alpha; \quad N^2 \cong (4/9) \beta \cong (28/9) \alpha.$$

$\gamma_l$ , la largeur réduite du niveau final est relié à la largeur sans dimension  $\Theta^2$  par la relation

$$\gamma_l = \frac{3}{2} \frac{\Theta^2 \hbar^2}{M_p r_0^2}.$$

En introduisant les expressions ci-dessus dans (AI) on obtient pour une seule valeur de  $l$

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\omega} = \frac{14}{3} \frac{M_d M_n}{M_p^2} \frac{k_n}{k_d} \frac{2J+1}{2J_0+1} \Theta^2 r_0 \alpha (\beta^2 - \alpha^2)^2 \left| \frac{W \{j_l(q r_p), h_l^{(1)}(i \kappa_0 r_p)\} r_p = r_0}{(K^2 + \alpha^2) (K^2 + \beta^2) h_l^{(1)}(i \kappa_0 r_0)} \right|^2 \quad (\text{AII})$$

Le dernier facteur de AII contient toutes les grandeurs dépendant de  $\theta$ . Il s'agit de le mettre maintenant sous une forme adéquate.

La conservation de l'énergie fournit les relations:

$$K^2 + \alpha^2 = \frac{A+1}{2A} (q^2 + \kappa_0^2), \quad K^2 + \beta^2 = \frac{A+1}{2A} (q^2 + \kappa_0^2) + (\beta^2 - \alpha^2).$$

Posant  $x = q r_0$  et  $y = \kappa_0 r_0$  on aura:

$$(K^2 + \alpha^2) (K^2 + \beta^2) = \frac{A+1}{2A r_0^2} (\beta^2 - \alpha^2) (x^2 + y^2) \left[ 1 + \frac{A+1}{2A r_0^2} \frac{x^2 + y^2}{\beta^2 - \alpha^2} \right].$$

A l'approximation

$$\frac{A}{A+1} \cong 1, \quad \beta \cong 7\alpha, \quad r_0 \cong 5f,$$

le terme «non-universel» contenu dans l'expression ci-dessus devient:

$$\left[ 1 + \frac{A+1}{2A} \frac{x^2+y^2}{r_0^2} \right] \cong [1 + 0,008 (x^2+y^2)].$$

Le déterminant de Wronski se transforme en utilisant les relations:

$$\frac{dj_l(q)}{dq} = j_{l-1}(q) - \frac{l+1}{q} j_l(q); \quad \frac{dh_l^{(1)}(q)}{dq} = h_{l-1}^{(1)}(q) - \frac{l+1}{q} h_l^{(1)}(q).$$

Introduisant la définition

$$G_l(y) = -iy \frac{h_{l-1}^{(1)}(iy)}{h_l^{(1)}(iy)}$$

le facteur en question s'écrit.

$$\begin{aligned} |\dots|^2 &= \left[ \frac{G_l(y) j_l(x) + x j_{l-1}(x)}{(x^2+y^2) [1+0,008 (x^2+y^2)]} \right]^2 \left[ \frac{2A}{(A+1)} \frac{r_0^2}{(\beta^2-\alpha^2)} \right]^2 = \\ &= \sigma_{TAB}^l \left[ \frac{2A}{(A+1)} \frac{r_0^2}{(\beta^2-\alpha^2)} \right]^2. \end{aligned}$$

$\sigma_{TAB}^l$  est la fonction calculée et mise en tables par LUBITZ<sup>38</sup>); elle contient toute la dépendance de  $\theta$ .

Tenant compte de la relation

$$\frac{k_n}{k_a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{A+1}{A} \frac{E_n}{E_a} \right)^{1/2}$$

et des expressions pour les masses réduites ainsi que de la valeur numérique de  $\alpha$  on obtient enfin (pour un seul  $l$ ):

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\omega} = 61,2 \left( \frac{A+1}{A+2} \right)^2 \left( \frac{A}{A+1} \frac{E_n}{E_a} \right)^{1/2} \frac{2J+1}{2J_0+1} \Theta^2 r_0^3 \sigma_{TAB}^l. \quad (\text{A III})$$

Cette section efficace différentielle est donnée en mb/stérad pour  $r_0$  exprimé en Fermi.

L'expression (AIII) correspond à celle donnée par MACFARLANE et FRENCH<sup>12</sup>) (formule II.29) et qu'ils utilisent pour extraire les largeurs réduites  $\Theta^2$ . La seule différence provient de l'introduction explicite par ces auteurs des coefficients de Clebsch-Gordan de l'isospin.

## Bibliographie

- <sup>1</sup>) S. T. BUTLER, Proc. Roy. Soc. A 208, 559 (1951).
- <sup>2</sup>) A. B. BHATIA, K. HUANG, R. HUBY et H. C. NEWNS, Phil. Mag. 43, 485 (1952).
- <sup>3</sup>) P. B. DAITCH et J. B. FRENCH, Phys. Rev. 87, 900 (1952).
- <sup>4</sup>) W. TOBOCMAN, Phys. Rev. 94, 1655 (1954).
- <sup>5</sup>) W. TOBOCMAN et M. H. KALOS, Phys. Rev. 97, 132 (1955).

- 6) W. TOBOCMAN, *Phys. Rev.* **115**, 98 (1959).
- 7) R. HUBY, M. Y. REFAI et G. R. SATCHLER, *Nucl. Phys.* **9**, 94 (1958).
- 8) J. A. KUEHNER, E. ALMQVIST et D. A. BROMLEY, *Nucl. Phys.* **19**, 614 (1960).
- 9) J. A. KUEHNER, E. ALMQVIST et D. A. BROMLEY, *Nucl. Phys.* **21**, 555 (1960).
- 10) L. L. LEE et J. P. SCHIFFER, *Phys. Rev.* **107**, 1340 (1957) et *Phys. Rev.* **115**, 1705 (1959).
- 11) L. S. RODBERG, *Nucl. Phys.* **21**, 270 (1960).
- 12) M. H. MACFARLANE et J. B. FRENCH, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 567 (1960).
- 13) D. H. WILKINSON, *Proc. Intern. Conf. Kingston*, p. 39 (1960).
- 14) D. H. WILKINSON, *Phil. Mag.* **3**, 1185 (1958).
- 15) E. K. WARBURTON et L. F. CHASE, *Phys. Rev.* **120**, 2095 et 2103 (1960).
- 16) J. P. F. SELLSCHOP, *Phys. Rev.* **119**, 251 (1960).
- 17) L. MADANSKY et G. E. OWEN, *Phys. Rev.* **105**, 1766 (1957).
- 18) S. P. SWANN et C. E. MANDEVILLE, *Phys. Rev.* **87**, 215 (A) (1952).
- 19) J. B. MARION, J. C. SLATTERY et R. A. CHAPMAN, *Phys. Rev.* **103**, 676 (1956).
- 20) C. H. JOHNSON et H. E. BANTA, *Rev. Sci. Instr.* **27**, 132 (1956).
- 21) R. GILES, *Rev. Sci. Instr.* **24**, 986 (1933).
- 22) R. E. BENENSON, *Rev. Sci. Instr.* **29**, 1 (1958).
- 23) W. C. ELMORE et M. SANDS, *Electronics*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York (1949), p. 164.
- 24) E. FAIRSTEIN, *Rev. Sci. Instr.* **25**, 1134 (1954).
- 25) R. L. CHASE et W. A. HIGINBOTHAM, *Rev. Sci. Instr.* **23**, 34 (1952).
- 26) S. A. HUSAIN et A. A. JAFFE, *Nucl. Instr.* **6**, 50 (1959).
- 27) J. B. MARION et J. L. FOWLER, *Fast Neutron Physics*, Interscience Publishers Inc., New York (1960), p. 681.
- 28) J. L. FOWLER et J. E. BROLLEY, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 103 (1956).
- 29) J. B. MARION et J. L. FOWLER, *Fast Neutron Physics*, Interscience Publishers Inc., New York (1960), p. 80/81.
- 30) P. M. ENDT et C. M. BRAAMS, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 683 (1957).
- 31) R. E. BENENSON, K. W. JONES et M. T. MCELLISTREM, *Phys. Rev.* **101**, 308 (1956).
- 32) J. L. FOWLER et J. E. BROLLEY, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 121 (1956).
- 33) J. C. HUBBS et G. M. GROSOFF, *Phys. Rev.* **104**, 715 (1956).
- 34) R. WALLACE et J. A. WELCH, *Phys. Rev.* **117**, 1297 (1960).
- 35) J. YOCOZZ, *Proc. Phys. Soc. A* **67**, 813 (1954).
- 36) H. B. BURROWS, T. S. GREEN, S. HINDS et R. MIDDLETON, *Proc. Phys. Soc. A* **69**, 310 (1956).
- 37) S. T. BUTLER et O. H. HITTMAIR, *Nuclear Stripping Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1957).
- 38) C. R. LUBITZ, *Numerical Table of Butler-Born Approximation Stripping Cross Sections*, University of Michigan (1957).

## Compte rendu de la réunion de la Société Suisse de Physique

dans le cadre de la 141<sup>e</sup> assemblée annuelle  
de la Société Helvétique des Sciences Naturelles

Bienne, le 23 septembre 1961

Président: Prof. Dr D. RIVIER (Lausanne)

Secrétaire: Prof. Dr B. VITTOZ (Lausanne).

### *Partie administrative*

Le Président informe les membres que le Prof. HOUTERMANS a été délégué pour représenter la Société à la Conférence Internationale des rayons cosmiques à Tokio, grâce à une subvention de la Confédération.

La publication des comptes rendus et des articles de fond soulève des problèmes financiers et d'organisation importants. Le Comité étudie ces diverses questions et soumettra en temps opportun des propositions aux membres de la Société Suisse de Physique. Sur proposition du Comité, l'Assemblée fixe les nouvelles cotisations selon le barème suivant:

cotisations ordinaires: fr. 10.– par an,

cotisations membres à vie: fr. 150.–,

avec application dès le 1. 1. 1962.

La prochaine réunion de la Société aura lieu les 4 et 5 mai prochain, à Lucerne.

Sont reçus comme membres ordinaires: GUTZWILLER, M. (Zürich), NATTERER, B. (Zürich), TSCHOPP, PETER (Zürich).

### *Exposés généraux:*

1) Prof. Dr J. P. BLASER (ETH, Zürich): Das Hochenergie-Projekt der ETH (lu par le Dr Lanz).

2) Prof. Dr L. VAN HOVE (CERN, Genève): Progrès récents concernant le problème quantique de N-corps.

3) Prof. Dr H. MAIER-LEIBNITZ (Techn. Hochschule, München): Über den Stand der Arbeiten zum Mössbauer Effekt.

Huit communications du domaine de la physique appliquée paraissent dans «Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik (ZAMP)».

**Pouvoir thermoélectrique intrinsèque et anisotropies de conduction**

par ALBERT L. PERRIER (Lausanne)

Extension de la méthode proposée dans une précédente note<sup>1)</sup> pour la mesure du potentiel thermoélectrique intrinsèque indépendamment de tout corps de référence. On montre dans quelles conditions on peut *renoncer complètement à l'intervention de champs magnétiques*. Il suffit de disposer d'échantillons monocristallins non cubiques, les expériences se faisant selon le schéma décrit dans la note précitée. – Le détail est exposé dans un article à paraître dans les H.P.A.

*Bibliographie*

<sup>1)</sup> A. L. PERRIER, Helv. Phys. Acta 33, 491 (1960).

**Etat intermédiaire de l'alliage superconducteur Pb + 10 % B**

par F. HAENSSLER et L. RINDERER

(Laboratoire de Physique de l'Université de Lausanne)

Un article paraîtra prochainement dans H.P.A.

**Untersuchungen der Mechanik menschlicher Bewegungen**

von J. WARTENWEILER und M. BIERI

(Abteilung für Naturwissenschaften der ETH, Zürich)

Auf Grund von Bewegungsanalysen, die wir mit Hilfe des Dynamographen der VITERRA (Dr. CORTI), Elektronische Geräte Wallisellen, und der Chronocinegines-Anlage der COMPAGNIE DES MONTRES LONGINES St. Imier, im Rahmen des Schweiz. Nationalfondsprojektes Nr. 1692 vorgenommen haben, können wir folgende Angaben über den Krafteinsatz bei schwunghaften menschlichen Bewegungen machen:

**1. Kraftentfaltung**

*Die bestmögliche Form der Bewegung ist sinusoid, sowohl im Weg-Zeit-Diagramm als auch im Kraft-Zeit-Diagramm*

Der Sinus bildet die Grundform der periodischen sowie der aperiodischen Schwingbewegung. Als Kurve mit stetiger Änderung des Krümmungsradius stellt er die biologisch günstigste Art der Kraftentfaltung dar.



Die reine Sinusform finden wir bei einheitlich bestimmten elementaren Bewegungen wie Armschwingen und Kniewippen. Abwandlungen der Sinusform sind durch vielfältige Ursachen bedingt. Zerfall der Sinusform tritt vor allem bei Koordinationsstörungen auf.

### *Die Ausholbewegung erhöht die Leistung*

Aus der Bremskraft der Hinbewegung resultiert eine Anfangskraft für die Rückbewegung. Das bedeutet Erhöhung der mittleren Kraft und damit Leistungssteigerung.

## **2. Zusammenwirken von Teilkräften**

Fast alle unsere Bewegungen bauen sich aus Teilbewegungen (Beine, Rumpf, Arme) auf, deren zugehörige Kräfte sie zu einem organischen Ganzen verbinden.

Entsprechend dem Zusammenwirken der Teilkräfte unterscheiden wir:

### *2.1. Bewegungen mit Summation der Teilkräfte*

Wenn die Teilkräfte in jeder Phase gleichsinnig verlaufen, sprechen wir von einer Summationsbewegung.

Anwendung: *Leistungsbewegungen* nach dem Prinzip «Maximale Reaktion bei maximaler Gleichgewichtsstörung»:

Standssprung: Widerstand am Boden.

Kugelstossen: Widerstand an Boden und Kugel.

### *2.2. Bewegungen mit Reduktion der Teilkräfte*

Von Reduktionsbewegungen sprechen wir, wenn die Teilkräfte in jeder Phase entgegengesetzt verlaufen.

Anwendung: *Ausgleichsbewegungen* (Gegenbewegungen) nach dem Prinzip: «Minimale Reaktion bei minimaler Gleichgewichtsstörung»:

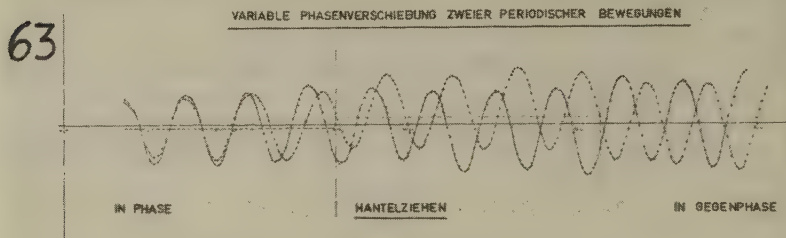
- a) zur Erhaltung des Gleichgewichts: Balancieren;
- b) bei fehlenden äusseren Widerständen: Anhechten beim Wasserspringen.

Aus der Kombination beider Anliegen entsteht z. B. das Armschwingen beim Gehen.

### *2.3. Bewegungen mit Phasenverschiebung*

Sowohl reine Summationsbewegungen als auch reine Reduktionsbewegungen treten selten auf. Beide Extreme finden sich jedoch in den verschiedensten Übergangsformen, bei denen die Teilkräfte im zeitlichen Wechsel bald gleichsinnig, bald entgegengesetzt verlaufen.

Anwendung: *Arbeitsbewegungen* nach dem Prinzip «Maximale Reaktion bei minimaler Gleichgewichtsstörung»: Sägen, Mähen.



Diese Darstellung dürfte die Grundzüge einer Theorie des Kraftein satzes bei schwinghaften menschlichen Bewegungen beinhalten. Es handelt sich um einen Versuch, exakte wissenschaftliche Aspekte in die Diskussion um die Probleme der Körpererziehung hineinzutragen.

### Zur Theorie der Arbeit pro Elektron-Loch-Paar in Halbleitern der IV. Gruppe

Von W. CZAJA  
(Universität Basel)\*)

Ein wesentlicher Parameter, der die Eigenschaften von Halbleiter Detektoren festlegt, ist die mittlere, zur Erzeugung eines Elektron-Loch Paares notwendige Energie  $\varepsilon$ <sup>1) 2)</sup>. Nicht nur im Zusammenhang mit Partikel-Detektoren, sondern allgemein ist  $\varepsilon$  eine der charakteristische Grössen zur Beschreibung der Stossionisation in festen Körpern<sup>3)</sup>.

Wir haben vor einiger Zeit<sup>4)</sup> auf Grund von Messwerten die Vermutung geäußert, dass eine Beziehung

$$\varepsilon = \text{konst.} \cdot \Delta E \quad (1)$$

gelten soll.  $\Delta E$  ist die Breite der verbotenen Zone, und die Konstante soll unabhängig vom Halbleitermaterial sein, solange Bindungscharakter und Kristallgitter sich nicht ändern. Wir haben in <sup>4)</sup> von der Gültigkeit einer analogen Beziehung für Gase, die in recht guter Näherung erfüllt ist, auf die Existenz von (1) in Halbleitern geschlossen. Im folgenden soll ein

\*) Institut für angewandte Physik.

besser fundierte Begründung für die Beziehung (1) angegeben werden. Wir beschränken uns dabei auf die Halbleiter der 4. Gruppe des periodischen Systems: C, Si, Ge und  $\alpha$ -Sn.

SHOCKLEY<sup>5)</sup> hat gezeigt, dass die mittlere Energie  $\varepsilon$ , die bei der Stossionisation zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares in einem Kristall aufzuwenden ist, sich aus drei Anteilen

$$\varepsilon = \Delta E + 2 E_f + r E_R \quad (2)$$

zusammensetzt. Die Breite  $\Delta E$  der verbotenen Zone spielt hier die Rolle einer minimalen Aktivierungsenergie.  $E_f < \Delta E$  ist die Restenergie (kinetische Energie), die sowohl Elektron als auch Loch besitzen können, ohne zur Ionisation in der Lage zu sein. Diese Energie wird vollständig zur Erzeugung von Phononen verbraucht. Nimmt man an, dass alle Energien  $0 \leq E_f \leq \Delta E$  gleich häufig auftreten, so erhält man für den Mittelwert  $\overline{E_f}$  unter Berücksichtigung einer quadratischen Abhängigkeit der Energie  $E$  von der Wellenzahl  $k$

$$\overline{E_f} = \frac{3}{5} \Delta E. \quad (3)$$

Der letzte Term in (2) ist die pro Stossionisation zur Erzeugung von Phononen verwendete Energie. Nach SHOCKLEY<sup>5)</sup> sind nur die kurzwelligsten Phononen, die «Raman-Phononen» der Energie  $E_R$ , von Bedeutung.  $r$  ist die bei jeder Ionisierung erzeugte Anzahl dieser Phononen.

Die eingangs gestellte Aufgabe ist gelöst, wenn wir einen linearen Zusammenhang zwischen  $E_R$  und  $\Delta E$  finden.

Wir formen zunächst  $r E_R$  um. Da unsere Überlegungen ohnedies nur den Charakter halbquantitativer Aussagen haben, können wir zur Vereinfachung anstatt der «Raman-Phononen» die durch die Debye-Temperatur  $\Theta$  definierten kurzwelligsten Phononen eines Gitters einführen\*). Wir setzen

$$r E_R = r' k \Theta. \quad (4)$$

$k$  ist die Boltzmann-Konstante, und  $r'$  ist entsprechend zu  $r$  definiert. In Figur 1 ist für die Halbleiter der 4. Gruppe des periodischen Systems  $\Theta$  gegen  $\Delta E$  aufgetragen. Der Darstellung entnehmen wir den empirischen Zusammenhang

$$\Theta = x + y \Delta E. \quad (5)$$

\*) Für die prinzipiellen Überlegungen ist diese Vereinfachung ohne Bedeutung. Im übrigen bestätigt man leicht, dass z. B. das Verhältnis der «Raman-Energien»  $E_R$  in Si und Ge<sup>5)</sup> gleich dem Verhältnis der  $\Delta E$  ist.

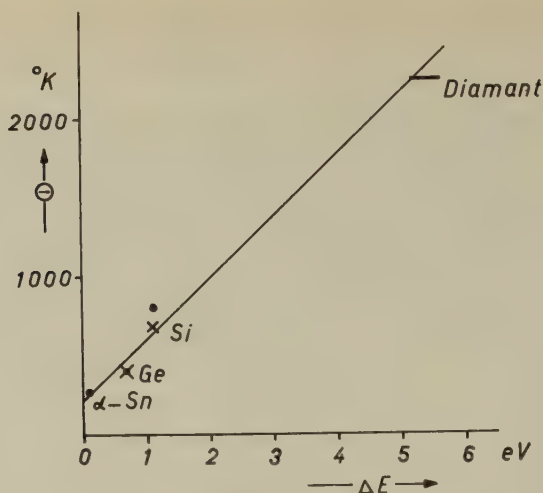


Fig. 1

$\Theta$  als Fktn. von  $\Delta E$ .  $\cdots \Theta$  nach <sup>12)</sup>,  $+++$  nach <sup>13)</sup>,  $\Delta E$  aus <sup>14)</sup>.

Aus (2) wird nun mit (3), (4) und (5)

$$\varepsilon = r' k x + (2,2 + r' k y) \Delta E, \quad (6)$$

eine Formel von der Art der Gleichung (1). Aus den numerischen Werten der Konstanten  $x$  und  $y$

$$x = 200^\circ \text{K}, \quad y = 400 \frac{^\circ \text{K}}{\text{eV}}$$

ergeben sich mit einer mittleren Zahl von  $r' = 22$  Phononen pro erzeugte Elektron-Loch-Paar\*) folgende auf  $300^\circ \text{K}$  bezogene Werte für  $\varepsilon$

	$\Delta E$ [eV]	$\varepsilon$ [eV]	
C	$5,2 \div 5,6$	$15,5_8 \div 16,7_7$	$T = 300^\circ \text{K}$
Si	1,09	$3,5_7$	
Ge	0,66	$2,3_0$	
$\alpha$ -Sn	0,08	$0,6_0$	

Der Wert von Ge umgerechnet auf  $T = 300^\circ \text{K}$ <sup>4)</sup> wurde zur Bestimmung von  $r'$  herangezogen. Die experimentellen Werte der Arbeit pro

\*) SHOCKLEY<sup>5)</sup> gibt für Si :  $r = 17,5$  und Ge :  $r = 57$  aus Messungen der Photoionisation.

Elektron-Loch-Paar für Si<sup>4)</sup> und Diamant<sup>6)</sup> stimmen gut bzw. grössenordnungsmässig überein. Beim Wert für Diamant hat man die grosse Unsicherheit der gemessenen Werte zu berücksichtigen.

Es ist von Interesse darauf hinzuweisen, dass mit (5) und der aus der LINDEMANN-Formel<sup>7)</sup> folgenden Beziehung zwischen Debye-Temperatur und Schmelztemperatur  $T_s$

$$\Theta = \text{konst.} \cdot \sqrt{T_s} \frac{D^{1/3}}{A^{5/6}}$$

ein von WELKER<sup>9)</sup> erwähnter Zusammenhang zwischen  $\Delta E$  und  $T_s$  folgt.  $D$  = Dichte,  $A$  = mittleres Atomgewicht. Die LINDEMANN-Formel wird von den Halbleitern C, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn gut befolgt.

Es bleibt nun noch die Frage, ob der in Figur 1 dargestellte, überraschend gut erfüllte Zusammenhang (5) näher begründet werden kann. Würden sich die C-, Si-, Ge- und  $\alpha$ -Sn-Gitter streng homolog verhalten, so würde man erwarten<sup>8)</sup>, dass die Debyeschen Grenzfrequenzen

$$\omega \sim \frac{1}{a \sqrt{M}}$$

sind, mit dem Atomgewicht  $M$  und der Gitterkonstanten  $a$ .

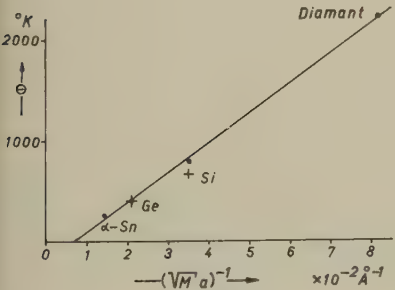


Fig. 2

Θ als Fktn. von  $(a \sqrt{M})^{-1}$ ,  $a$  aus <sup>15)</sup>.

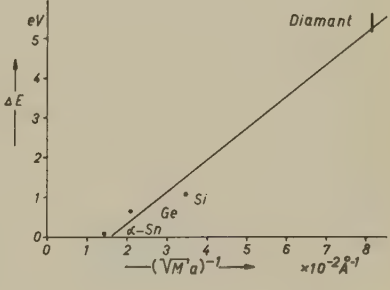


Fig. 3

ΔE als Fktn. von  $(a \sqrt{M})^{-1}$ .

Diese Proportionalität gilt unter der Voraussetzung, dass die Gitterkräfte  $\sim 1/a^2$ . In Figur 2 ist  $\Theta$  für die Elemente der 4. Gruppe gegen  $(a \sqrt{M})^{-1}$  aufgetragen, die geforderte lineare Abhängigkeit ist befriedigend erfüllt. Wegen (5) erwarten wir für  $\Delta E$  nun ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von  $(a \sqrt{M})^{-1}$ . Nach Figur 3 gilt näherungsweise

$$\Delta E = -\alpha + \beta \frac{1}{a \sqrt{M}} \tag{7}$$

Wie (5) ist (7) eine empirisch gefundene Beziehung. Aus der Literatur sind eine Reihe von Versuchen bekannt<sup>9) 10)</sup>, Zusammenhänge zwischen  $\Delta E$  und elementaren Grössen der Halbleiter bzw. ihrer Struktur aufzufinden. (Vgl. auch ZIMAN<sup>7)</sup>, Seite 118 und 120.)

Ob (7) und damit auch (5) einer einwandfreien theoretischen Deutung zugänglich ist, muss dahingestellt bleiben, zumal es sich nicht um Beziehungen zwischen physikalisch einfachen, sondern zwischen geeigneten gemittelten bzw. effektiv wirksamen Grössen handelt. Immerhin kann man aus gerechneten Kurven der Elektronenenergien als Funktion des Atomabstandes in Diamant und Silizium<sup>11)</sup> entnehmen, dass eine Abhängigkeit der Form  $\Delta E = f(1/a)$  mit dem Spezialfall (7) nicht unwahrscheinlich ist.

Wir danken dem schweizerischen Nationalfonds Bern für finanzielle Unterstützung.

#### *Literatur*

- 1) E. BALDINGER, W. CZAJA und A. Z. FAROOQI, *Helv. Phys. Acta* **33**, 551 (1960).
  - 2) E. BALDINGER, W. CZAJA und J. GUTMANN, *Harwell Symposium on Nuclear Instruments* Sept. 1961.
  - 3) R. NEWMAN, *Phys. Rev.* **100**, 700 (1955); A. G. CHYNOWETH and K. G. MCKAY, *Phys. Rev.* **102**, 369 (1956).
  - 4) E. BALDINGER and W. CZAJA, *Nucl. Instr.* **10**, 237 (1961).
  - 5) W. SHOCKLEY, *Intern. Semiconductor Conf. Prag* (1960); vgl. auch: *Czech. J. Phys. B* **11**, 81 (1961).
  - 6) H. ESS et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* **24**, 247 (1951); K. G. MCKAY, *Phys. Rev.* **77**, 816 (1950).
  - 7) F. A. LINDEMANN, *Phys. Z.* **11**, 609 (1910); vgl. auch J. M. ZIMAN, *Electrons and Phonons*, Oxford, Clarendon Press (1960), S. 58.
  - 8) B. N. BROCKHOUSE, *Phys. Rev. Letters* **2**, 256 (1959).
  - 9) H. WELKER, *Z. f. Naturf.* **7a**, 744 (1952); **8a**, 248 (1953).
  - 10) H. C. L. GOODMAN, *Proc. Phys. Soc. B* **67**, 258 (1954); T. MIYAUCHI, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 308 (1957); P. MANCA, *J. Phys. Chem. Solids* **20**, 268 (1961).
  - 11) Diamant: G. E. KIMBALL, *J. Chem. Phys.* **3**, 560 (1935); F. HUND und F. MROWKA, *Verhandl. d. sächs. Akad. d. Wissensch. Leipzig* **87**, 185, 326 (1935); F. HUND, *Phys. Z.* **36**, 888 (1935); Silizium: J. F. MULLANEY, *Phys. Rev.* **66**, 326 (1944).
- Den Ergebnissen dieser Autoren ist nach neueren Untersuchungen von F. HERMAN, *Phys. Rev.* **88**, 1210 (1952), und E. YAMAKA und T. SUGITA, *Phys. Rev.* **90**, 992 (1953), nur sehr qualitativer Charakter beizumessen. Man vergleiche dazu ebenfalls den Artikel von J. C. SLATER im *Handbuch der Physik*, Bd. 19, Springer-Verlag Berlin (1956).
- 12) R. W. HILL und D. H. PARKINSON, *Phil. Mag.* **43**, 309 (1952).
  - 13) B. N. BROCKHOUSE, *Advances in Semiconductor Science* (*Proc. of the 3rd internat. Conf. on Semiconductors, Rochester 1958*), S. 400, Pergamon Press London (1959).
  - 14) N. B. HANNAY, *Semiconductors*, Reinhold N. Y. (1959), S. 52.
  - 15) *Handbook of Chemistry and Physics*, 42nd ed., Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland (1960).



## The Hall Effect in a «Many-Valley» Semiconductor

by S. H. KOENIG\*)

(International Business Machines Corporation Research Laboratory, Zurich)

*Abstract:* The Hall Effect, as experimentally determined, is the transverse electric field set up that produces a «Hall current» equal to the Lorentz current caused by the interaction of an applied magnetic field with the longitudinal current in a sample of material. It is pointed out here that in a «multi-valley» semiconductor, where different valleys may contribute differently to the Hall current, the measured Hall field can be a function of the sample geometry and the intervalley scattering rate. The magnitude of the correction is estimated for a particular case.

The conventional linear Hall effect may be described by a symmetric second rank tensor,  $\tilde{R}$  (the Hall constant) which relates the current density  $\vec{j}$ , the applied magnetic field  $H$  and the part of the electric field,  $E_H$ , linear in  $H$  as in equation (1)

$$-E_H = \vec{j} \times (\tilde{R} \cdot H). \quad (1)$$

It is then to be expected that for a material of cubic symmetry,  $\tilde{R}$  would reduce to a scalar times  $\tilde{I}$ , the unit dyadic, and therefore the Hall effect would be dependent only on the relative orientation of  $\vec{j}$  and  $H$  to each other and not on their orientation with respect to the crystallographic axis of the specimen.

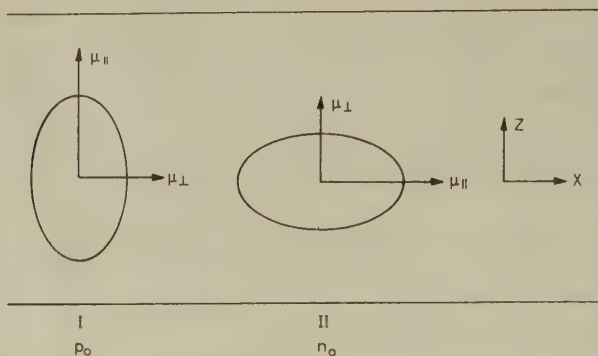
The purpose of this note is to point out that in a semiconductor (or semimetal) with a multi-valley band structure (typified by  $n$ -germanium) i.e. when the charge carriers occupy crystallographically equivalent, but disconnected regions of the Brillouin zone, the Hall effect as measured may well be a function of the specimen geometry and the relative orientation of the fields, current density and crystallographic axes. In particular, the Hall effect will be a function of  $\tau$ , the mean time for intervalley scattering, and may provide, in some restricted cases, a method of experimentally determining  $\tau$ .

Consider the simple case of two equivalent valleys, represented by surfaces of constant energy as sketched in the Figure. An electric field  $E$  applied along the  $x$  direction will produce, in valley I, a drift velocity proportional to  $\mu_{\perp} E$ , a Lorentz force proportional to  $\mu_{\perp} EH$ , and a transverse 'Lorentz' proportional to  $\mu_{\parallel} \mu_{\perp} EH$ . The result for valley II will be identical. The Hall field  $E_H$  that will be developed will be such as to produce zero net transverse current. If for the moment,  $\tau$  is assumed infinite, i.e. no transfer of charge between valleys is allowed, the field  $E_H$

---

Permanent adress: IBM Watson Research Laboratory, Columbia University, N.Y. 25, N.Y.

must produce zero net current in each valley independently. Since the transverse conductivities are different for both valleys, this can only occur if another driving force for current is added; namely spatial concentration gradients of the charge carriers.



The ellipses are to represent the surfaces of constant energy in momentum space for the model considered in the text. The upper and lower horizontal lines are to represent, in real space, the surfaces of the crystal, between which the Hall field is developed.

The final physical picture is that  $E_H$  assume a value that produces a Hall current in II larger than the Lorentz current, but in valley I smaller than the Lorentz current. There will then be an accumulation of charge in valley II at the lower surface and in valley I at the upper surface which will produce the diffusion currents in each valley necessary to cancel the other currents. It is clear that if  $\tau$  were finite, the picture would be modified, since near the upper surface current would flow from I to II and conversely at the lower surface.

We will compute the Hall effect for the case when the equilibrium carrier density in valley I is  $p_0$ , that in valley II,  $n_0$ , but when the valleys are otherwise equivalent. The mobilities are taken to be  $\mu_{\parallel}$  along the major axis direction and  $\mu_{\perp}$  along the minor axis. The carriers in both valleys are of course assumed to be of the same sign of charge, which for convenience will here be assumed positive. The case for two sets of carriers of different charge has been treated earlier by LANDAUER and SWANSON<sup>1)</sup>, who found an anomalous contribution to the Hall effect which depends on  $\tau$  (which in their case becomes the electron hole recombination time) even for isotropic conduction for each carrier. For the case considered here, the anomaly vanishes identically if the mobility tensor is isotropic.

The reason for assuming  $p_0 \neq n_0$  is to approximate the situation wherein a shear stress is applied to a semiconductor that changes the

fundamental symmetry of the lattice and separates the band edge energy of the previously equivalent valleys. It will be seen that the anomalous Hall effect may be thereby accentuated in some cases.

Though the model of the Figure is too simple to be applied directly to a particular semiconductor, the physical results are clearly demonstrated without the algebraic complexity that would otherwise ensue.

Let  $E$  be along the  $x$  direction,  $H$  along  $y$ , and  $n(z)$  and  $p(z)$  be the spatially dependent carrier densities in each valley. Then from conservation of charge:

$$\begin{aligned}\Delta \cdot \mathbf{j}_p &= -d(p e)/dt = 2 e p_1/\tau, \\ \Delta \cdot \mathbf{j}_n &= -d(n e)/dt = -2 e p_1/\tau\end{aligned}\quad (2)$$

where

$$p = p_0 + p_1, \quad n = n_0 + n_1$$

and

$$n_1(z) = -p_1(z).$$

The last equality is the requirement of space charge neutrality. Any deviations from space charge neutrality will be shielded out in a Debye length, which is less than any relevant dimension in the current problem.

The transverse component of current densities in each valley are

$$\begin{aligned}i_p(z) &= p e \mu_{\perp} \mu_{\parallel} E H + e D_{\parallel} \frac{dp}{dz} - \mu_{\parallel} p e E_z, \\ i_n(z) &= n e \mu_{\perp} \mu_{\parallel} E H + e D_{\perp} \frac{dn}{dz} - \mu_{\perp} n e E_z\end{aligned}\quad (3)$$

where

$$D_{\parallel} = \frac{\hbar T}{e} \mu_{\parallel}, \quad D_{\perp} = \frac{\hbar T}{e} \mu_{\perp}$$

for Maxwell statistics.

In writing equation (3) the constant ( $\sim$  unity) which relates the Hall to drift mobility, for Maxwell statistics, has been set equal to unity in the first term on the right hand side, for simplicity.

If equations (3) are substituted into (2) and only terms linear in  $H$  maintained (e. g. products such as  $p_1 H$  ignored), then

$$\begin{aligned}e D_{\parallel} (d^2 p_1/dz^2) - e \mu_{\parallel} p_0 (dE_z/dz) - 2 e p_1/\tau &= 0 \\ e D_{\perp} (d^2 p_1/dz^2) - e \mu_{\perp} n_0 (dE_z/dz) + 2 e p_1/\tau &= 0\end{aligned}\quad (4)$$

or rearranging:

$$\begin{aligned}dE_z/dz &= \{e D_{\parallel} (d^2 p_1/dz^2 - 2 e p_1/\tau)/(e \mu_{\parallel} p_0), \\ dE_z/dz &= \{-e D_{\perp} (d^2 p_1/dz^2) + 2 e p_1/\tau\}/(e \mu_{\perp} n_0).\end{aligned}\quad (5)$$

Subtracting

$$0 = (d^2 p_1 / dz^2) (D_{||} / \mu_{||} p_0 + D_{\perp} / \mu_{\perp} n_0) - (2 p_1 / \tau) (1 / \mu_{||} p_0 + 1 / \mu_{\perp} n_0) \quad (6)$$

or

$$(k T / e) (1 / p_0 + 1 / n_0) d^2 p_1 / dz^2 - (2 / \tau) (1 / \mu_{||} p_0 + 1 / \mu_{\perp} n_0) = 0.$$

The general solution of equation (6) is of the form

$$p_1 = A e^{\beta z} + B e^{-\beta z}. \quad (7)$$

Substituting equation (7) in equation (6) yields

$$\begin{aligned} \beta^2 &= (2 e / k T \tau) (1 / \mu_{||} p_0 + 1 / \mu_{\perp} n_0) (1 / p_0 + 1 / n_0)^{-1} = \\ &= (2 e / k T \tau \mu_{||} \mu_{\perp}) (\mu_{\perp} n_0 + \mu_{||} p_0) / (p_0 + n_0). \end{aligned} \quad (8)$$

Substituting equations (7) and (8) into equation (5),

$$(dE_z / dz) = 2 (\mu_{||} - \mu_{\perp}) (A e^{\beta z} + B e^{-\beta z}) / \tau \mu_{||} \mu_{\perp} (p_0 + n_0). \quad (9)$$

It should be noticed from equation (9), that if  $\mu_{||} = \mu_{\perp}$ , there is no spatial dependence of  $E_z$ , as expected.

Integrating equation (9),

$$E_z = 2 (\mu_{||} - \mu_{\perp}) (A e^{\beta z} - B e^{-\beta z}) / \tau \beta \mu_{||} \mu_{\perp} (p_0 + n_0) + E_c \quad (10)$$

where  $E_c$  is a constant of integration to be determined by the boundary conditions.

Substituting equation (10) in equation (3),

$$\begin{aligned} i_p(z) &= p_0 e \mu_{\perp} \mu_{||} E H - \mu_{||} p_0 E_c + 2 e (A e^{\beta z} - B e^{-\beta z}) / \beta \tau, \\ i_n(z) &= n_0 e \mu_{\perp} \mu_{||} E H - \mu_{\perp} n_0 E_c - 2 e (A e^{\beta z} - B e^{-\beta z}) / \beta \tau. \end{aligned} \quad (11)$$

If the surfaces of the sample are assumed to be at  $z = \pm W/2$ , and no intervalley scattering is assumed to take place due to the surface, then the boundary conditions become

$$i_p(\pm W/2) = i_n(\pm W/2) = 0, \quad \text{and from eq. (11),} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} 0 &= (p_0 e \mu_{\perp} \mu_{||}) E H - \mu_{||} p_0 E_c + 2 e (A e^{\pm W/2} - B e^{\mp W/2}) / \beta \tau, \\ 0 &= (n_0 e \mu_{\perp} \mu_{||}) E H - \mu_{\perp} n_0 E_c - 2 e (A e^{\pm W/2} - B e^{\mp W/2}) / \beta \tau. \end{aligned} \quad (13)$$

It is of course not clear a priori whether or not the surface can produce significant intervalley scattering. The scattering can certainly depend on surface treatment, etc. It is known, for example, that appropriate surface treatment can reduce electron-hole recombination in semiconductors, and produce specular surface scattering in bismuth, but in the absence of more specific data, we choose to make the above assumption. If the surface intervalley scattering is infinitely fast, the point of this paper is of course negated.

It is clear from equation (13), that

$$A = -B. \quad (14)$$

Substituting this result in equation (13), gives

$$E_c = -A [n_0 + p_0] \cosh W\beta/2 [n_0 p_0 \beta \tau (\mu_{\perp} - \mu_{\parallel})]. \quad (15)$$

Substituting this into the second of equation (13) yields

$$A = - \frac{(n_0 p_0 \mu_{\perp} \mu_{\parallel} E H) (\beta \tau) (\mu_{\perp} - \mu_{\parallel})}{(\mu_{\parallel} p_0 + \mu_{\perp} n_0) \cosh (\beta W/2)} \quad (16)$$

and

$$E_c = \mu_{\perp} \mu_{\parallel} E H (n_0 + p_0) / (\mu_{\parallel} p_0 + \mu_{\perp} n_0).$$

Finally, substituting equation (16) into equation (10) and integrating from  $-W/2$  to  $+W/2$  to obtain the Hall voltage  $V_H$ , we have

$$\begin{aligned} (V_H W) &= -\mu_{\perp} \mu_{\parallel} (p_0 + n_0) E H / (\mu_{\parallel} p_0 + \mu_{\perp} n_0) \times \\ &\times [1 + n_0 p_0 (\mu_{\parallel} - \mu_{\perp})^2 \tanh^2 (\beta W/2) (\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}) (n_0 - p_0)^2 (\beta W/2)] \\ &\equiv -[\mu_{\perp} \mu_{\parallel} (p_0 + n_0) E H / (\mu_{\parallel} p_0 + \mu_{\perp} n_0)] (1 + C). \end{aligned} \quad (17)$$

The second term in the right hand bracket is the desired correction to the Hall voltage for finite intervalley scattering rate.

We shall estimate the anomaly by taking values for the coefficients appropriate to germanium near liquid nitrogen temperatures (2). Then  $\mu_{\perp} / \mu_{\parallel} \sim 20$ ,  $\mu_{\perp} \sim 4 \times 10^4$  cm<sup>2</sup>/volt sec,  $\tau \sim 10^{-9}$  sec,  $T \sim 60^\circ$  and  $W = 0.5$  mm. Assume initially  $n_0 = p_0$ . Then from equation (8)

$$\begin{aligned} \beta^2 &= (2e/kT) (p_0 + (\mu_{\perp} n_0) / \mu_{\parallel}) / (p_0 + n_0) \mu_{\perp} \\ &\simeq e/kT \tau \mu_{\parallel} = (D \tau)^{-1} \simeq (200 \times 10^{-9})^{-1} = 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \end{aligned} \quad (18)$$

and

$$\beta \simeq 2.3 \times 10^3 \text{ m}^{-1}, \quad (\beta W/2) \simeq 60 \quad \text{and} \quad \tanh^2 (\beta W/2) \simeq 1.$$

It should be noted that  $\beta$  is an inverse length, and corresponds to the diffusion length from the surface in an intervalley scattering time, as expected. If the Lorentz current brings more carriers to the region within  $\beta^{-1}$  cm of the surface than can diffuse away in time  $\tau$ , the anomalous term becomes significant.

Then

$$C \simeq (\mu_{\perp}/\mu_{\parallel})/60 \sim 20/280 \sim 7\%, \quad (19)$$

a non negligible effect.

If now  $n_0 \neq p_0$ , but the total carrier density  $n_0 + p_0 = 2N$  is kept constant, there can be a large change in  $C$  due mainly to  $\beta$  approaching zero. Thus, if the population is changed so that there are fewer carriers in valley II, so that the majority of the Hall current must flow in the 'hard' direction, the anomaly is increased.

Writing equation (8) as

$$\beta^2 = (\tau D_{\parallel} N)^{-1} [(N - x) + (N + x) (\mu_{\parallel}/\mu_{\perp})] \quad (20)$$

where

$$x = p_0 - N,$$

one sees that as the population of one valley empties,  $\beta$  decreases by a factor  $\sim (\mu_{\perp}/2\mu_{\parallel})^{1/2} \sim 3$  and  $C$  can become of the order of 25%.

Since  $C$  can increase with strain, the anomaly would be observable experimentally, for fixed geometry, as an anomalous dependence of the Hall coefficient on strain.

#### *References*

- <sup>1)</sup> R. LANDAUER and J. SWANSON, *Phys. Rev.* **97**, 555 (1953).
- <sup>2)</sup> G. WEINREICH, T. M. SANDERS, JR., and H. G. WHITE, *Phys. Rev.* **114**, 33 (1959).

### **Effet Hall des alliages dilués Ni-Fe à basse température**

par R. HUGUENIN et D. RIVIER

(Laboratoire de Physique de l'Université de Lausanne)

1. La plus récente théorie de l'effet Hall aimantation des ferromagnétiques, due à LUTTINGER et basée sur l'interaction spin-orbite<sup>1)</sup>, prévoit qu'au zéro absolu, la constante de Hall aimantation  $R_s$  varie linéairement avec la résistivité  $\rho$ , lorsque la concentration d'impuretés devient très faible, et avec le carré de la résistivité dans les alliages. Les résultats expérimentaux obéissent en général à la relation

$$R_s = A \rho^n \quad (1 < n < 2)$$



lorsque la variation de la résistivité est conséquence de celle de la température.

2. Nous avons fait varier la résistivité par l'intermédiaire d'impuretés chimiques et nous avons déterminé la résistivité de Hall  $\varrho_H$  d'alliages dilués Ni-Fe contenant 0,6, 1,6 et 2,2% de Fe. Ces alliages ont été préparés à partir de métaux purs à 99,999% de la maison Johnson-Matthey; nous avons mesuré auparavant l'effet Hall du Ni pur utilisé<sup>2)</sup>.

Les mesures ont été faites, à différentes températures entre 4 et 290° K, par la méthode classique en courant continu<sup>2)</sup>, dans des champs magnétiques allant jusqu'à 2,9 Vs/m<sup>2</sup>.

3. Les résultats obtenus à 290° K et à 4,15° K, réunis dans les figures 1 et 2, représentent la résistivité de Hall en fonction de l'induction magnétique B. A 290° K, pour une valeur donnée de B,  $\varrho_H$  croît avec la concentration de l'alliage. Cette augmentation est due essentiellement à l'effet aimantation, décrit par la constante

$$R_s = \left( \frac{\partial \varrho_H}{\partial B} \right)_{B < B_s} - \left( \frac{\partial \varrho_H}{\partial B} \right)_{B \gg B_s};$$

l'effet ordinaire décrit par la constante

$$R_0 = \left( \frac{\partial \varrho_H}{\partial B} \right)_{B \gg B_s}$$

accuse une variation de 20% environ. A 4,15° K,  $\varrho_H$  diminue lorsqu'on passe du nickel pur à l'alliage à 0,6% de Fe et, dans les alliages, croît avec la concentration.

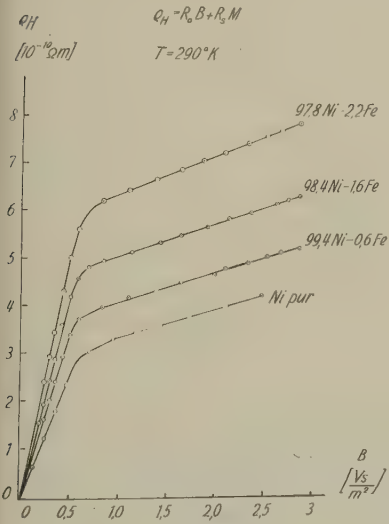


Fig. 1

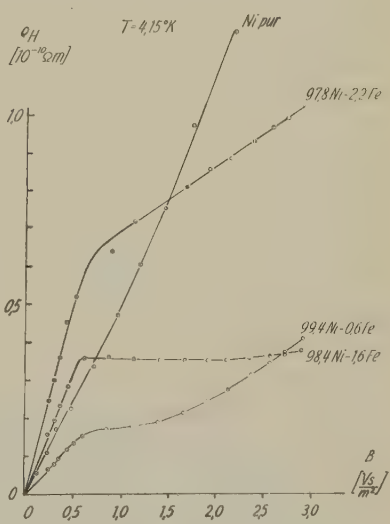


Fig. 2

Dans les champs élevés, la résistivité de Hall du Ni pur et des alliages à 0,6 et 1,6% de Fe n'est plus une fonction linéaire de l'induction magnétique, alors qu'elle l'est pour l'alliage à 2,2%. Il s'agit là pour  $\rho_H$  d'une dépendance quadratique en B que l'on retrouve dans la magnétorésistance transversale (loi de Kohler généralisée<sup>2</sup>). Nos mesures révèlent en effet pour les alliages à 0,6 et 1,6% de Fe une magnétorésistance relative transversale de 50% et 17%, alors qu'elle n'est que de 0,5% dans l'alliage à 2,2% de Fe.

Quant à la constante aimantation  $R_s$ , elle est à température donnée fonction monotone croissante de la concentration. La figure 3 en donne l'exemple pour  $T = 4,15^\circ \text{K}$ .

Pour une concentration donnée, la dépendance de  $R_s$  en fonction de T est analogue à celle de  $\rho$ : décroissance rapide puis atteinte d'une valeur résiduelle à basse température.

Par contre  $R_s$  est une fonction plus compliquée de la résistivité, à concentration donnée, comme le montre la figure 4.

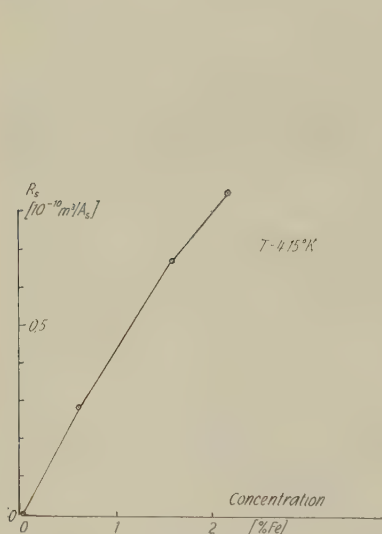


Fig. 3

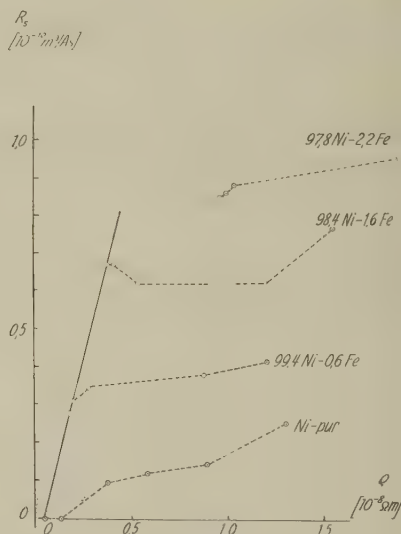


Fig. 4

Cette figure révèle en outre un fait important: pour les 3 échantillons contenant le moins d'impuretés, les points correspondant à la température  $T = 4,15^\circ \text{K}$  sont sur une même droite. Il s'agit là des premiers éléments d'une preuve expérimentale de la loi de proportionnalité entre  $R_s$  et  $\rho$  prévue par la théorie de LUTTINGER.

Nous remercions MM. RINDERER et DUBOIS des utiles discussions qu'ils nous ont accordées, ainsi que le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique de son aide financière.

### *Bibliographie*

<sup>1)</sup> J. M. LUTTINGER, *Phys. Rev.* **112**, 739 (1958).

<sup>2)</sup> R. HUGUENIN et D. RIVIER, *Helv. Phys. Acta* **33**, 973 (1960).

## **Effet Hall dans le cobalt aux basses températures**

par J. DUBOIS et D. RIVIER

(Laboratoire de physique de l'Université de Lausanne)

1. Les mesures de l'effet Hall effectuées dans le cobalt par différents auteurs donnent des résultats si différents qu'elles permettent de penser que le phénomène est sensible non seulement à la pureté chimique de l'échantillon mais encore à sa structure cristalline. C'est ce qu'ont montré FONER et PUGH<sup>1)</sup> en étudiant l'effet Hall sur des échantillons prélevés dans des régions différentes d'un même lingot de cobalt dans lequel l'analyse aux rayons *X* révèle la présence simultanée de la structure hexagonale et cubique à la température du laboratoire. C'est ainsi que pour un échantillon de cobalt de pureté chimique bien définie, les constantes phénoménologiques  $R_0$  et  $R_s$  peuvent prendre des valeurs différentes.

2. Nous avons étudié un échantillon de cobalt Johnson-Matthey de pureté chimique supérieure à 99,998%. Les mesures ont été faites à la température du laboratoire, à 77°K et à 4,15°K, en plaçant successivement l'échantillon dans un bain d'eau distillée, d'azote liquide et d'hélium liquide. Pour mettre en évidence la dépendance de l'effet Hall en fonction de la structure, nous avons examiné successivement deux plaques taillées de façon que la direction du courant envoyé dans la plaque soit, pour l'une (n° 2a où le rapport de résistivité  $z = \rho_{291}/\rho_4 = 37$ ) parallèle à la direction de laminage ( $\mathbf{j} // L$ ), et pour l'autre (n° 3,  $z = 41$ ) perpendiculaire à cette direction ( $\mathbf{j} \perp L$ ). Enfin nous avons recuit sous vide le n° 2a à la température de 1000°C pendant 5 jours et l'avons refroidi très lentement (vitesse de refroidissement de l'ordre de 1 degré par minute). L'effet d'un tel recuit est d'une part de modifier la structure cristalline, soit par réorientation des grains, soit par modification de leurs dimensions et de leurs formes, soit enfin par changement des phases en présence ou par diminution des tensions internes; d'autre part, dans le cas où l'échantillon contient primitivement des gaz dissous, le recuit peut aussi purifier le cobalt. En fait, nous avons observé pour l'échantillon

recuit un rapport de résistivité  $z = 151$ . L'analyse aux rayons X de l'échantillon avant recuit ne révèle qu'une très faible texture probablement due au laminage. La taille des grains est de l'ordre de 0,05 mm.

La phase  $\alpha$  (hexagonale) prédomine nettement sur la phase  $\beta$  (cubique) le rapport volumétrique  $V_\beta/V_\alpha$  valant 1,5%. La présence de la phase cubique, métastable à la température du laboratoire, semble due au laminage, comme le montre l'orientation privilégiée des grains.

La même analyse effectuée sur l'échantillon recuit révèle encore la présence de la phase cubique dans un rapport volumétrique de l'ordre de 1%.

3. Dans leur ensemble, les résultats des mesures de résistivité de Hall  $\rho_H$  révèlent une dépendance du même type en fonction de  $B$  pour les échantillons avant et après recuit. Ils sont par ailleurs en accord qualitatif avec ceux de VOLKENSTEIN et FEDEROV<sup>2)</sup> obtenus sur un cobalt de rapport de résistivités  $z = 66,3$ . Comme le montrent les figures 1 et 2, les courbes se décomposent aisément en deux parties rectilignes. Toutefois à 77° K et à 4° K, leur intersection correspond à une valeur de  $B$  nettement inférieure à celle donnant la saturation de l'échantillon. Il s'agit là d'un phénomène n'ayant pas à ce jour reçu d'explication. Avant de mettre en cause la décomposition classique en effets aimantation et champ, il semble plus simple d'en chercher l'origine dans une déformation du cycle d'hystérèse de la plaque de cobalt aux basses températures. C'est du moins ce que suggère les observations de HONDA et MASUMOTO<sup>3)</sup> sur la courbe de première aimantation des monocristaux de cobalt. En admettant que les deux parties rectilignes de la figure correspondent aux effets aimantation et champ, il est possible d'en déduire la valeur de  $R_s$ . Cette constante change de signe entre la température du laboratoire et celle de l'azote liquide.

4. La comparaison des résultats obtenus pour les *échantillons non recuits* (fig. 1) montre que les valeurs de la résistivité de Hall (comme celle de la résistivité) sont systématiquement plus grandes dans le cas où le courant principal est parallèle à la direction de laminage de la plaque.

Pour une valeur donnée de  $B$ ,  $\rho_H$  ne varie pas de façon monotone avec la température, mais décroît d'abord pour croître ensuite. Quant aux valeurs des constantes  $R_0$  et  $R_s$ , elles sont respectivement les mêmes pour les deux échantillons à température ambiante, et légèrement supérieure à basse température pour l'échantillon traversé par un courant parallèle à la direction de laminage. Ces différences étant probablement dues à l'anisotropie introduite dans l'échantillon par la présence de la phase cubique.

L'observation des résultats obtenus sur l'*échantillon recuit* (fig. 2) montre que les valeurs de  $\rho_H$  à 77° K et 4° K, sont très voisines. Par rapport à l'échantillon non recuit, les constantes de Hall sont supérieures et

valeur absolue. Enfin, fait remarquable, dans l'échantillon recuit,  $R_s$  varie de façon monotone avec la température.

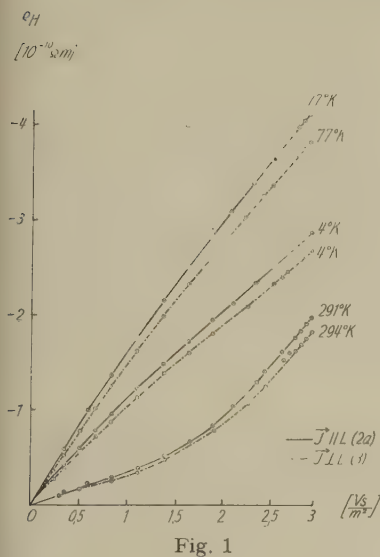


Fig. 1

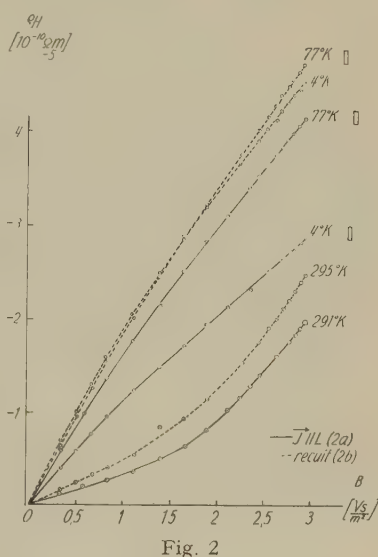


Fig. 2

5. Nos remerciements vont à M. S. STEINEMANN du Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères, qui a procédé à l'analyse cristallographique des échantillons, comme à MM. L. RINDERER et R. HUGUENIN, qui se sont prêtés à de fructueuses discussions. Enfin, nous exprimons notre gratitude au Fonds National Suisse de la Recherche scientifique pour son aide financière.

### Bibliographie

- <sup>1)</sup> S. FONER et E. M. PUGH, *Phys. Rev.* **91**, 20 (1953).
- <sup>2)</sup> VOLKENSTEIN et FEDOROV, *Soviet Physics, JETP* **11**, 48 (1960).
- <sup>3)</sup> K. HONDA et H. MASUMOTO, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **20**, 323 (1931).

## Isotopen- und Druckeffekt in harten Supraleitern

von E. BUCHER

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich)

D. GROSS und J. L. OLSEN

(Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik, ETH, Zürich)

Die Entdeckung von GEBALLE und MATTHIAS<sup>1)</sup>, dass die supraleitende Sprungtemperatur von Ruthenium nicht von der Isotopenmasse abhängig



ist, liess vermuten, dass die Supraleiter in zwei Gruppen eingeteilt werden können. In der einen Gruppe, den weichen Supraleitern [Pb, In, Sn, Hg usw.] soll eine Elektron-Phonon Wechselwirkung für die Supraleitung verantwortlich sein, während in der anderen Gruppe, den Übergangsmetallen oder harten Supraleitern [V, Nb, Ta, Ru usw.] ein anderer Mechanismus dafür verantwortlich wäre. Um die Voraussetzungen für diesen Schluss strenger zu überprüfen, schien es notwendig, festzustellen, ob nicht eventuell der Isotopeneffekt bei sehr tiefen Temperaturen generell verschwindet. Das Vorhandensein dieses Effektes unterhalb  $1^\circ\text{K}$  wurde vor kurzem von GEBALLE und MATTHIAS an Zink festgestellt und von uns ebenfalls an Cadmium bestätigt. Nach FRÖHLICH<sup>2)</sup> und BARDEEN, COOPER, SCHRIEFFER<sup>3)</sup> sollte sich  $T_c \propto M^{-1/2}$  verhalten. Der Unterschied der Sprungtemperaturen zwischen natürlichem  $\text{Cd}^{112,4}$  und  $\text{Cd}^{116}$  sollte demnach  $0,008^\circ\text{K}$  betragen. Der beobachtete Unterschied betrug  $(0,006 \pm 0,004)^\circ\text{K}$ , wobei das natürliche Cd wie erwartet, die höhere Sprungtemperatur aufwies.

Es schien uns auch von Interesse, nach weiteren Unterschieden zwischen «Phononen» und «Nicht-Phononen» Supraleitern zu suchen. Wie früher<sup>4)</sup> gezeigt wurde, lässt sich aus der Bardeen'schen Formel

$$T_c = 0.85 \theta e^{-1/G}; \quad G = N(0) V \quad (1)$$

die Beziehung

$$\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln v} + \gamma_G = \frac{\partial \ln G}{\partial \ln v} \left( \ln \frac{0.85 \theta}{T_c} \right) \quad (2)$$

herleiten. Darin bedeuten  $\gamma_G$  die Grüneisenkonstante,  $v$  das Molvolumen,  $T_c$  und  $\theta$  die supraleitende Sprung- bzw. Debyetemperatur.  $N(0)$  ist die Zustandsdichte an der Fermigrenzenergie und  $V$  eine Kopplungskonstante in der Elektron Phonon-Wechselwirkung. Der Wert  $(\partial \ln G / \partial \ln v)$  lässt sich theoretisch nicht eindeutig ermitteln. ROHRER<sup>5)</sup> hat aber gezeigt, dass  $(\partial \ln G / \partial \ln v)$  für die weichen Supraleiter.

$$\text{Pb, } \alpha \text{ Hg, } \beta \text{-Hg, In, Sn, Zn, Al}$$

in der Gegend von 2 liegt. Die Messungen von ALEKSEEVSKII und GAIDUKOV<sup>6)</sup> ergaben dagegen 4 für Cd. Neue genauere Messungen von uns haben aber gezeigt, dass  $(\partial \ln G / \partial \ln v)$  auch in diesem Metall ca. 2,5 ist. Die dabei angewandte Messmethode ist von GROSS und OLSEN<sup>7)</sup> beschrieben worden.

ANDRES, OLSEN und ROHRER<sup>8)</sup> haben kürzlich bemerkt, dass die Elemente V, Nb, Ta, La ein ganz anderes Verhalten zeigen. Es schien deshalb interessant, weitere harte Supraleiter mit hohen  $\theta/T_c$  Werten zu untersuchen, um festzustellen, ob nicht Fehler in  $(\partial \ln T_c / \partial \ln v)$  ein andere



Verhalten vortäuschen könnten. Wir wir im Falle von Ru gefunden haben, liegt auch in dieser Substanz ( $\partial \ln G / \partial \ln v$ ) weit entfernt von dem Wert, der für die weichen Supraleiter charakteristisch ist. Messungen an zwei polykristallinen Proben ergaben für Ru:

$$\frac{\partial \ln G}{\partial \ln v} = -2 \pm 1$$

Man kann nun das Verhalten der harten Supraleiter auf zwei Arten interpretieren: entweder hat der Ausdruck ( $\partial \ln G / \partial \ln v$ ) ganz andere Werte für harte Supraleiter, oder aber die Bardeen'sche Formel (1) gilt nicht für harte Supraleiter. Beide Möglichkeiten sind wenigstens nicht im Widerspruch mit der Vermutung von Matthias, dass der Mechanismus der Supraleitung in harten und weichen Supraleitern nicht derselbe ist.

### Literatur

- <sup>1)</sup> T. H. GEBALLE, B. T. MATTHIAS, G. W. HULL Jr. and E. CORENZWIT, PRL **6**, 275 (1961).
- <sup>2)</sup> H. FRÖHLICH, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).
- <sup>3)</sup> J. BARDEEN, L. N. COOPER and J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- <sup>4)</sup> B. LÜTHY und H. ROHRER, Helv. Phys. Acta **31**, 294 (1958).
- <sup>5)</sup> H. ROHRER, Helv. Phys. Acta **33**, 675 (1961).
- <sup>6)</sup> N. E. ALEKSEEVSKII, YU. P. GAIDUKOV, Zhur. Eksp. i. Teoret. Fiz. **29**, 898 (1955).
- <sup>7)</sup> D. GROSS and J. L. OLSEN, Cryogenics **1**, 91 (1960).
- <sup>8)</sup> K. ANDRES, J. L. OLSEN, H. ROHRER, IBM Superconductivity Conference Report (1961).
- <sup>9)</sup> T. H. GEBALLE und B. T. MATTHIAS, IBM Superconductivity Conference Report (1961).

## Über die Messung der magnetischen Widerstandsänderung an rechteckförmigen Platten

von P. COTTI

(Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik der ETH, Zürich)

Bekanntlich kann die transversale magnetische Widerstandsänderung stark von der geometrischen Form der untersuchten Probe abhängen<sup>1-6</sup>). Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass bei speziellen Probenformen teilweise die magnetische Widerstandsänderung mitgemessen wird, die in einer Probe ohne Hallfeld (Corbinoscheibe<sup>7</sup>)) auftreten würde. In einer solchen Probe können die Strombahnen durch die Lorentzkraft abgelenkt werden. Dadurch werden diese einerseits verlängert, während andererseits die effektive Querschnittsfläche verkleinert wird.

Nach LIPPMANN und KUHRT<sup>5)</sup> gilt zum Beispiel für Proben mit rechteckförmiger seitlicher Begrenzung (Magnetfeld senkrecht zur Probenebene):

$$\frac{\varrho_{(H)}}{\varrho_{(0)}} = \frac{\varrho_{0(H)}}{\varrho_{0(0)}} + \frac{b}{a} \frac{\varrho_{0(H)}}{\varrho_{0(0)}} \left( \operatorname{tg} \theta - \frac{4 \ln 2}{\pi} \right) \quad (1)$$

wobei  $\varrho_{(H)}$  und  $\varrho_{0(H)}$  den spezifischen Widerstand der Probe, bzw. eines «unendlich langen Streifens» des gleichen Materials im Magnetfeld  $H$ ,  $a$  die Länge (zwischen den Stromzuführungen),  $b$  die Breite und  $\theta$  den Hallwinkel bezeichnet. Der Ausdruck gilt mit einer Genauigkeit von mindestens 1% für  $0 < b/a < 1$  und  $\operatorname{tg} \theta > 3$ . Wenn sich in sehr dünnen Proben Wandstreuungen der Elektronen bemerkbar machen, so muss für  $R_{0(H)}$  natürlich der Widerstand eines gleich dünnen Streifens eingesetzt werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen der magnetischen Widerstandsänderung von dünnen Filmen wurde die Formel von LIPPMANN durch Messungen an verschiedenen Indium-Proben bei 4,2° K geprüft. Dazu wurde ein Indium-Film von  $2 \cdot 10^{-2}$  mm Dicke für drei verschiedene Proben so in eine Zick-zack-Form gefaltet, dass die einzelnen Lagen von Probe zu Probe verschiedene Dimensionen erhielten. Die Berechnungen von LIPPMANN und KUHRT müssen, wie man sich leicht überlegen kann, auch für solche Zick-zack-Proben gelten.

Die Resultate, die wir so erhielten, sind in Figur 1 zusammengestellt. Die unterste Kurve wurde aus Messungen an einem einzelnen Streifen von

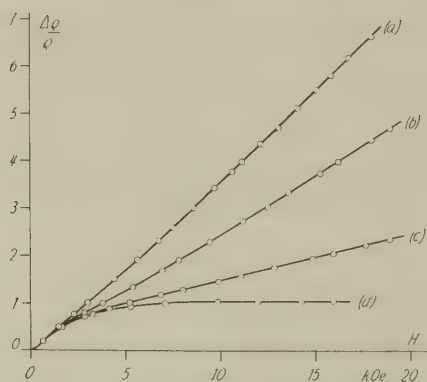


Fig. 1

Relative Widerstandsänderung  $\Delta\rho/\rho$  von Indium-Filmen als Funktion von  $H$  (Senkrecht zur Filmebene) bei 4,2° K.

- a) Zick-zack-Probe, eine Lage 4,2 mm lang und 3,2 mm breit
- b) Zick-zack-Probe, eine Lage 9,1 mm lang und 4,1 mm breit
- c) Zick-zack-Probe, eine Lage 12,5 mm lang und 2,05 mm breit
- d) ungefaltete Probe.

50 mm Länge und 2 mm Breite gewonnen. Dabei wurden die Spannungs-sonden je ca. 10 mm von den Stromzuführungen entfernt angebracht, so dass hier nur ein vernachlässigbarer Bruchteil der durch die Probenform bedingten Widerstandsänderung mitgemessen wurde, da diese sich, wegen der Abnahme des Hallfeldes gegen die Probenenden hin, hauptsächlich dort bemerkbar macht. Nach (1) sollte in einem konstanten Magnetfeld die totale magnetische Widerstandsänderung eine lineare Funktion des Seitenverhältnisses  $b/a$  sein (Fig. 2). Die Steigung der Geraden liefert für die Hallkonstante bei 15 kOe:  $R_H = 1,47 \cdot 10^{-12}$  V cm/Gauss A, was sehr gut mit einer Messung von BOROVIK<sup>8)</sup> übereinstimmt ( $1,5 \cdot 10^{-12}$  V cm/Gauss A).

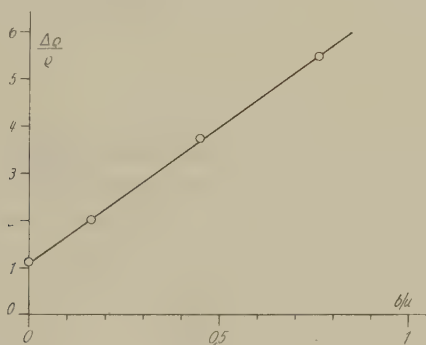


Fig. 2

Relative Widerstandsänderung  $\Delta\rho/\rho$  von Indium-Filmen bei  $H = 15$  kOe als Funktion des Seitenverhältnisses  $b/a$  der Proben.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die relativ sehr grossen Widerstandsänderungen, die MACDONALD<sup>9)</sup> an Na-Platten gemessen hat, ebenfalls in diesem Sinne als Geometrie-Effekte aufgefasst werden können.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds finanziell unterstützt.

#### Literatur

- <sup>1)</sup> T. H. K. BARRON and D. K. C. MACDONALD, *Physica* XXIV, 102 (1958).
- <sup>2)</sup> Y. I. GORKUM, *Soviet Physics – Solid State* 3, 173 (1961).
- <sup>3)</sup> L. HALPERN und K. M. KOCH, *Acta Phys. Austriaca* 5, 129 (1951).
- <sup>4)</sup> G. LAUTZ und E. TITTES, *Z. Naturforsch.* 13a, 866 (1958).
- <sup>5)</sup> H. J. LIPPMANN und F. KUERT, *Z. Naturforsch.* 13a, 462 (1958).
- <sup>6)</sup> H. WEISS und H. WELKER, *Z. Phys.* 138, 322 (1954).
- <sup>7)</sup> O. M. CORBINO, *Z. Phys.* 12, 561 (1911).
- <sup>8)</sup> E. S. BOROVNIK, *Soviet Physics – JETP* 11, 189 (1960).
- <sup>9)</sup> D. K. C. MACDONALD, *Phil. Mag.* 2, 1 (1957).

**Symmetriebetrachtungen an Hyperfeinwechselwirkungen**

VON F. K. KNEUBÜHL

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich)

Eine ausführliche Publikation erfolgt später

**Wärmetransport durch Spinwellen-Spinwellen-Streuung  
in Ferromagnetika**

VON ANTONIO QUATTROPANI und WALTER BALTENSPERGER

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich)

*1. Einleitung*

Der Wärmewiderstand eines dielektrischen Ferromagnetikums wurde durch AKHIEZER und SHISHKIN<sup>1)</sup> zum ersten Mal untersucht. Für ein Spinwellen-Phononen-System in einem Temperaturgradienten lösen diese Autoren eine Boltzmann-Gleichung, deren Stossterm Wechselwirkungen zwischen Spinwellen und zwischen Spinwellen und Phononen enthält. Das Resultat der Untersuchung ist ein thermischer Widerstand, der bei fallender Temperatur exponentiell verschwindet. In Analogie zur Wärmeleitung durch Phononen werden nämlich nur Umklappprozesse (U. P.) betrachtet. In einem Phononensystem mit linearem Dispersionsgesetz ergibt sich bekanntlich ohne U. P. kein thermischer Widerstand, weil jeder beliebige Stoss zwischen Phononen den Wärmefluss unverändert lässt, wenn Energie und Impulssatz erfüllt sind. THELLUNG<sup>2)</sup> bemerkte jedoch, dass normale Stösse zwischen longitudinalen und transversalen Phononen mit verschiedenen, linearen Dispersionsgesetzen den Energiefluss ändern.

Ein ähnliches Verhalten zeigen Stösse zwischen Spinwellen mit quadratischem Dispersionsgesetz<sup>3)</sup>:  $\varepsilon_k = \alpha k^2$ . Wir berechnen den Wärmewiderstand durch Normalprozesse zwischen Spinwellen in einem Heisenberg-System.

*2. Die Hamiltonfunktion*

Die Hamiltonfunktion hat folgende Form:

$$H = -2J \sum_{NN} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

Die Summe erstreckt sich über die nächsten Nachbarn. Im Spinwellenformalismus schreibt sich die Hamiltonfunktion als<sup>3)</sup>

$$H = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} + \\ + \sum_{\mathbf{k}_i} [B(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2}^* a_{\mathbf{k}_3} a_{\mathbf{k}_4} + \text{h. c.}] \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4).$$

Terme höherer Ordnung als vierter in  $a_{\mathbf{k}}$  oder  $a_{\mathbf{k}}^*$  werden vernachlässigt.

### 3. Der Wärmewiderstand

Für dieses System in einem schwachen Temperaturgradienten wurde die Boltzmann-Gleichung behandelt. Aus deren Lösung folgt der Wärmewiderstand:

$$\varrho = b T^{3/2}$$

$b$  wurde für  $J = 10^{-3}$  eV und  $S = 1/2$  auf  $10^{-8}$  erg $^{-1}$  cm sec grad $^{-1/2}$  abgeschätzt.

### 4. Verallgemeinerung

Das System wurde erweitert durch Hinzunahme einer Anisotropieenergie wie VAN VLECK<sup>4)</sup> sie vorschlägt

$$H^1 = K \sum_{iN} \left\{ (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) - \frac{3 (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{R}_{ij}) (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{R}_{ij})}{(\mathbf{R}_{ij})^2} \right\},$$

$$\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j.$$

In der Spinwellennäherung enthält die Hamiltonfunktion Terme dritter und vierter Ordnung in den  $a_{\mathbf{k}}$  und  $a_{\mathbf{k}}^*$ .

Die Anregungen haben nicht mehr das einfache Dispersionsgesetz<sup>3)</sup>. Wenn die Abweichungen von der quadratischen Dispersion vernachlässigt werden, so liefern die Wechselwirkungen den folgenden Wärmewiderstand

$$\varrho = a + (b + c) T^{3/2}.$$

### 5. Gültigkeit der Theorie

Wir möchten einige Bemerkungen für die Gültigkeit der Theorie anführen:

1. Ein äusseres Magnetfeld wird in der Rechnung nicht betrachtet.
2. Die Spinwellennäherung gilt für tiefe Temperaturen  $T \ll T_{\text{Curie}}$ .
3. Der Beitrag der Phononen am Wärmefluss wird nicht berücksichtigt, was für Debyetemperaturen  $T_D \gg T_{\text{Curie}}$  berechtigt ist.
4. Es wurden nur Normalprozesse zwischen den Spinwellen berücksichtigt. Im betrachteten System bleibt der Impulsfluss erhalten. Für infinitesimale Temperaturunterschiede führt dieser Erhaltungssatz zu

keiner Einschränkung<sup>5)</sup>. Kleine Temperaturdifferenzen entsprechen der experimentellen Anordnung.

Messungen der Wärmeleitung durch Spinwellen liegen für Ferrite<sup>6)</sup> und Y. I. G.<sup>7)</sup> vor. Unser System entspricht eher einem dielektrischen Ferromagneten wie  $\text{CrBr}_3$ <sup>8)</sup> und  $\text{EuO}$ <sup>9)</sup>. Wünschenswert wären Messungen der Wärmeleitung an solchen Proben.

Ein ausführlicher Bericht wird vorbereitet.

Die Autoren sprechen Herrn Prof. G. BUSCH für sein reges Interesse ihren grossen Dank aus. Die Arbeit wurde dank der finanziellen Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds (A. Q.) und den Verein zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH (W. B.) ermöglicht.

#### *Literatur*

1) A. I. AKHIEZER, L. A. SHISHKIN, *JETP* 7, 875 (1958).

2) A. THELLUNG, Private Mitteilung.

3) T. HOLSTEIN und H. PRIMAKOFF, *Phys. Rev.* 58, 1098 (1940).

4) J. H. VAN VLECK, *Ann. de l'Inst. H. Poincaré* 10, 57 (1948).

5) J. A. SUSSMANN, erscheint in *J. Phys. Chem. Solids*.

6) D. DOUTHETT und S. A. FRIEDBERG, *Phys. Rev.* 121, 1662 (1961).

7) B. LÜTHI, Private Mitteilung.

8) I. TSUBOKAWA, *Journ. Phys. Soc. of Japan* 15, 1664 (1960).

9) B. T. MATTHIAS, R. M. BOZORTH, J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev. Lett.* 7, 160 (1961).

### **Der Diamagnetismus der Blochelektronen in Alkalimetallen**

VON A. M. DE GRAAF und W. BALTENSPERGER

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich)

Eine ausführliche Publikation ist in Vorbereitung

### **Halbleitende Verbindungen mit Skutterudit-Struktur**

VON F. HULLIGER

(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich,  
jetzt Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genève)

Die Schwierigkeit bei der Voraussage des Leitungscharakters von Verbindungen mit Übergangselementen liegt in der Unsicherheit bei der Bestimmung der chemischen Wertigkeit, das heisst der Elektronenkonfiguration des Übergangselementes. Nur in wenigen Fällen kann man aus der



Struktur sofort eindeutig auf die chemische Bindung und damit auf den Leitungscharakter schliessen, so zum Beispiel bei Verbindungen vom Pyrit-, Molybdänit- und Skutterudit-Typ.

Die Struktur des raumzentriert kubischen Minerals Skutterudit  $\text{CoAs}_3$  wurde von OFTEDAL<sup>1)</sup> an natürlichen Kristallen bestimmt. Der  $\text{CoAs}_3$ - oder  $\text{DO}_2$ -Typ hat die Raumgruppe  $T_h^5 - \text{Im } 3$  mit den Atomlagen

$$8 \text{ Co in } \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}.$$

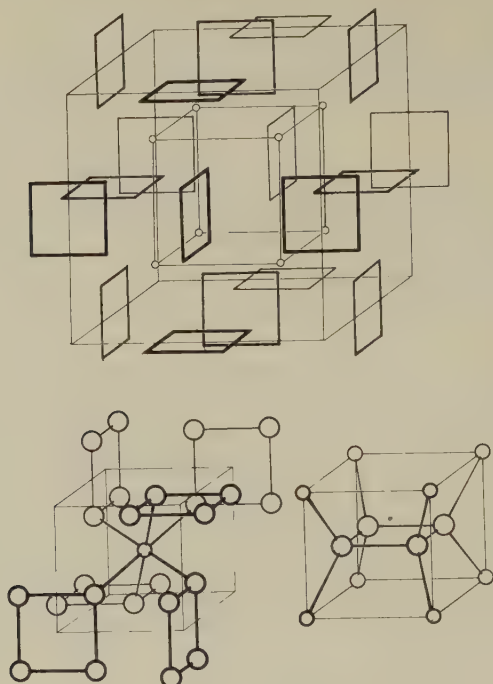
$$24 \text{ As in } \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \pm oyz; zoy; yzo; oy\bar{z}; \bar{z}oy; y\bar{z}o.$$

$$y \approx 0,35, \quad z = \frac{1}{2} - y \quad \text{für } \text{CoAs}_3.$$

In der Figur ist die aus acht Formeleinheiten bestehende Elementarzelle des  $\text{CoAs}_3$  dargestellt. Man erkennt daraus, dass die As-Atome quadratische  $(\text{As}_4)^{4-}$ -Molekülonen bilden, die derart in das Co-Teilgitter eingebaut sind, dass jedes As eine verzerrte tetraedrische Umgebung erhält (zwei As im Abstand 2,45 Å, zwei Co im Abstand 2,35 Å). Jedes Co-Atom ist oktaedrisch von sechs nächsten As im Abstand 2,35 Å umgeben, während der kürzeste Co-Co-Abstand 4,1 Å beträgt. Nach der Kristallfeldtheorie führt diese Koordination der Atome auf die Konfiguration  $d\epsilon^6$  der  $d$ -Elektronen des Übergangselementes und auf eine Ionenformel  $\text{Co}_4^{3+}(\text{As}_4)_3^{4-}$  mit abgesättigten Spins aller Valenzelektronen. Andererseits werden die drei äussersten Valenzelektronen des Co nach der Valenzbindungstheorie für  $d^2s p^3$ -Resonanzbindungen mit den sechs As-Nachbarn gebraucht. Jedes As bildet mit seinen zwei As-Nachbarn kovalente  $p$ -Bindungen und braucht das übrigbleibende Valenzelektron für  $(s, p)$ -Resonanzbindungen mit seinen zwei Co-Nachbarn. Es sind somit keine nicht-gebundene Valenzelektronen vorhanden. Die an der chemischen Bindung nicht beteiligten sechs  $d\epsilon$ -Elektronen des Co können in erster Näherung auf dem Übergangselement lokalisiert, also in quasidiskreten Niveaux angenommen werden, da keine Co-Co-Bindungen auftreten und ihre Wellenfunktionen praktisch nicht mit denen der Valenzelektronen des As überlappen. Es ist deshalb zu erwarten, dass  $\text{CoAs}_3$  ein Halbleiter mit Spinmoment null ist. In der Tat konnten beim  $\text{CoSb}_3$ <sup>2)</sup> und beim  $\text{CoAs}_3$ <sup>3)</sup> der Halbleitercharakter und das verschwindende magnetische Moment (Tab.) nachgewiesen werden.

Entsprechende Nickelverbindungen besitzen ein überschüssiges, mit den Valenzelektronen des Metalloidatoms überlappendes  $d$ -Elektron. Sie leiten deshalb metallisch (wie Widerstandsmessungen am  $\text{NiAs}_3$  ergaben) oder existieren überhaupt nicht ( $\text{NiSb}_3$ )<sup>4)</sup>. Derselbe Übergang von nicht-metallischem zu metallischem Leitungscharakter tritt auch bei den ähn-

lich aufgebauten Verbindungspaaren  $\text{CoAsS} \rightarrow \text{NiAsS}$  und  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{CoS}_2$ <sup>3)</sup> auf.



Skutterudit-Struktur  $\text{CoAs}_3$

Umgebung des Co-Atoms

Umgebung der As-Atome

(kleine Kreise: Co, grosse Kreise: As)

Da die Aufspaltung der  $d$ -Niveaux mit steigender Hauptquantenzahl im allgemeinen zunimmt, war zu vermuten, dass auch die den Co-Verbindungen entsprechenden Rh- und Ir-Verbindungen als Halbleiter mit der gleichen Struktur existieren. Mit Ausnahme von  $\text{IrP}_3$  konnten durch Sintern der Komponenten bei  $750^\circ\text{C}$  homogene Präparate mit Skutterudit-Struktur erhalten werden. Die aus Pulveraufnahmen bestimmten Gitterkonstanten sind in der Tabelle wiedergegeben.

Die Quarzrohre der beiden von uns untersuchten Proben der Zusammensetzung  $\text{IrP}_3$  enthielten nach dem Sintern bei  $750^\circ\text{C}$  überschüssigen Phosphor. Das Röntgendiagramm der entstandenen diamagnetischen und nichtmetallischen Präparate zeigte grosse Ähnlichkeit mit demjenigen des ebenfalls diamagnetischen und halbleitenden  $\text{IrAs}_2$ <sup>5)</sup>. Es dürfte daher nur das von SÖFFGE *et al.*<sup>6)</sup> gefundene  $\text{IrP}_2$  entstanden sein.

Inzwischen ist es uns gelungen, die Verbindung  $\text{IrP}_3$  durch Sintern bei  $880^\circ\text{C}$  als dunkelbraunes Pulver herzustellen.

Die Suszeptibilität\*) sämtlicher Rh- und Ir-Verbindungen erwies sich als diamagnetisch und temperaturunabhängig (Tabelle). Subtrahiert man von den gemessenen Werten die Ionensuszeptibilität, so bleibt für diese Verbindungen ein paramagnetischer Anteil von der Grössenordnung  $\sim +100 \cdot 10^{-6}$  CGS/Mol (im wesentlichen der Van Vleck-Anteil) übrig. Messungen des elektrischen Widerstandes an den gepressten Proben bestätigten den erwarteten Halbleitercharakter und ergaben Aktivierungsenergien zwischen 0,2 und 1,3 eV. In der Tabelle sind auch die bei Zimmertemperatur provisorisch gemessenen Thermospannungen samt dem daraus ermittelten Leitungstyp aufgeführt. Sämtliche Rh- und Ir-Verbindungen waren Defektleiter. Es ist jedoch zu erwarten, dass durch Substitution eines kleinen Teils der Rh- oder Ir-Atome durch Pd, bzw. Pt, Überschussleitung erzeugt werden kann.

Tabelle

*Halbleitende Verbindungen mit Skutterudit-Struktur*

Gitterkonstante  $a$ , Molsuszeptibilität  $\chi_M$  und Thermospannung  $\Phi$  bei Zimmertemperatur

	$a$ (Å) $\pm 0,002$ Å	$10^6 \chi_M$ (CGS)	$\Phi$ ( $\mu V/^\circ C$ )
CoP <sub>3</sub>	7,706 <sup>a)</sup>		150 ( <i>p</i> )
CoAs <sub>3</sub>	8,203 <sup>b)</sup>	– 5 <sup>d)</sup>	100 ( <i>p</i> , <i>n</i> )
CoSb <sub>3</sub>	9,035 <sup>c)</sup>	–70 <sup>d)</sup>	400 ( <i>n</i> )
RhP <sub>3</sub>	7,996	–55	50 ( <i>p</i> )
RhAs <sub>3</sub>	8,451	–70	70 ( <i>p</i> )
RhSb <sub>3</sub>	9,230	–95	60 ( <i>p</i> )
IrP <sub>3</sub>	8,015		200 ( <i>p</i> )
IrAs <sub>3</sub>	8,469 <sub>5</sub>	–105	150 ( <i>p</i> )
IrSb <sub>3</sub>	9,250	–145	200 ( <i>p</i> )
a) nach <sup>8)</sup> . b) 8,189 Å an natürlichem Skutterudit nach <sup>1)</sup> . c) 9,036 Å nach <sup>9)</sup> . d) auf $T \rightarrow \infty$ extrapolierte Werte.			

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die Ionenradien von Rh<sup>3+</sup> und Ir<sup>3+</sup> praktisch gleich sind. Die Rh-Verbindungen dürften deshalb mit den entsprechenden Ir-Verbindungen lückenlose Mischkristallreihen bilden.

\*) Die Messungen wurden mit der von HUBER und NATTERER<sup>7)</sup> beschriebenen Apparatur durchgeführt. Herrn B. NATTERER und Herrn S. YUAN danke ich herzlich für ihre freundliche Hilfe bei den Vorbereitungen.

Da sich Rh und Ir in ihrem Atomgewicht fast um einen Faktor 2 unterscheiden, sollten Mischkristalle (Ir, Rh) Sb<sub>3</sub> eine geringe Gitterwärmeleitfähigkeit aufweisen, so dass relativ hohe thermoelektrische Effektivitäten zu erwarten sind.

Herrn Prof. Dr. G. BUSCH möchte ich bestens dafür danken, dass er es mir ermöglichte, die angefangene Arbeit mit den Mitteln seines Institutes zu diesem vorläufigen Abschluss zu bringen. Herrn Dr. E. MOOSER danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

*Anmerkung bei der Korrektur:*

Inzwischen erschien eine Arbeit von KJEKSHUS und PEDERSEN<sup>10)</sup>, in welcher die Atomlagen in IrAs<sub>3</sub> und IrSb<sub>3</sub> sehr genau bestimmt wurden. Unsere Werte für die Gitterkonstante *a* stimmen innerhalb der Messgenauigkeit mit den ihrigen überein, hingegen sind unsere Suszeptibilitätswerte etwas höher.

*Literatur*

- 1) I. OFTEDAL, Z. Krist. A 66, 517 (1928).
- 2) N. CH. ABRIKOSOV, Isv. Akad. Nauk, Ser. Fis. 27, 141 (1957).
- 3) F. HULLIGER, Helv. Phys. Acta 32, 615 (1959).
- 4) M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1958, 870.
- 5) F. HULLIGER, in Vorbereitung.
- 6) K. H. SÖFFGE, M. HEIMBRECHT und W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 243, 297 (1940).
- 7) M. HUBER und B. NATTERER, Helv. Phys. Acta 34, im Druck.
- 8) S. RUNDQVIST und E. LARSSON, Acta Chem. Scand. 13, 551 (1959).
- 9) T. ROSENQVIST, Acta Met. 1, 761 (1953).
- 10) A. KJEKSHUS und G. PEDERSEN, Acta Cryst. 14, 1065 (1961).

## Electron Spin Resonance in $\gamma$ -Irradiated Triglycine Sulfate

by D. W. OVENALL and K. A. MÜLLER

(Battelle Memorial Institute, Genève)

Ferroelectricity in triglycine sulfate (TGS) was first reported by MATTHIAS, MILLER, and REMEIK<sup>1)</sup>. The crystal structure has been analysed by HOSHINO, OKAYA, and PEPINSKY<sup>2)</sup> using X-ray diffraction. The unit cell is monoclinic with space group P2<sub>1</sub> below the Curie temperature of 47°C and P2<sub>1</sub>/m above it. It contains two molecular formulas related in orientation by the two-fold screw axis. Each is present as two planar glycinium ions, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, one bent glycine zwitterion, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, and a sulfate group. Figure 1 shows the crystal structure viewed

along the ferroelectric  $b$ -axis. One of the glycinium ions (unit III) and the glycine zwitterion (unit II) are close to the plane  $y = 1/2$ . The nitrogen atom in the bent glycine zwitterion ion is displaced from the molecular plane by 0.44 Å. The sulfate group and the second glycinium ion are close to the plane  $y = 3/4$ . The positions of the hydrogen atoms cannot be established by X-ray diffraction but it is thought that the glycine-glycinium ion pair are linked by a hydrogen bond, and that each  $\text{NH}_3^+$  group forms three hydrogen bonds with neighboring oxygen atoms.

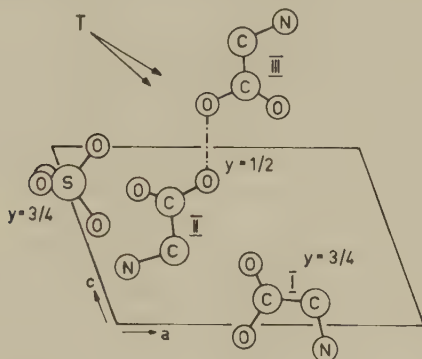


Fig. 1

Crystal structure of triglycine sulfate in the ferroelectric phase, viewed along  $b$  axis.

HOSHINO, OKAYA, and PEPINSKI proposed that ferroelectric switching in TGS occurs through the interchange of units II and III which requires movement of the proton in the hydrogen bond between them, and movement of the nitrogen atoms with their associated hydrogen bonds. At the same time, the glycinium ion I inverts with respect to the  $ac$  plane and a corresponding rotation of the sulfate group occurs. Above the Curie temperature switching takes place continuously and  $ac$  becomes a mirror plane<sup>1</sup>). CHYNOWETH<sup>3</sup>) has shown that on X-irradiation, crystals of TGS become permanently biased, and FATUZZO<sup>4</sup>) has observed similar behaviour for crystals irradiated in a reactor. BURNS<sup>5</sup>) has reported that X-irradiated crystals of TGS show electron spin resonance absorption. Our study was undertaken to determine the nature of the paramagnetic centers in irradiated TGS, to investigate their possible connection with the permanent bias, and to use the spectra to study molecular motion above and below the Curie temperature.

Crystals of TGS were irradiated by the Spent Fuel Irradiation Unit, Harwell, at room temperature with  $\gamma$ -rays of mean energy 1 Mev to a dose of  $10^6$  rad. They were examined in a superheterodyne spectrometer working at 9 kmc/s over a temperature range including the Curie point.



The spectra were centered on the free spin  $g$ -value of 2.00 and showed considerable hyperfine structure which was strongly orientation dependent.

One radical species present has been identified as  $\text{NH}_3^+-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}_2^-$ , formed by loss of a hydrogen atom from one or more of the different glycine or glycinium units. The same radical was found by GHOSH and WHIFFEN<sup>6)</sup> in  $\gamma$ -irradiated glycine, and we have followed their analysis closely. While our study was in progress, this identification was also reported by BLINC *et al.*<sup>7)</sup>.

Since the hydrogen atom removed in the production of this radical formed only a  $\sigma$ -bond to the carbon atom, and was not involved in the hydrogen bond structure, one is in a rather lucky position for the study of molecular motion in TGS. If the radical were produced from a free ion, the angle at the carbon atom would change from  $109^\circ$  to  $120^\circ$ . This tendency in the crystal could result in strain in the hydrogen bond system, which might slightly alter the position of the radical and affect the ferroelectric symmetry.

The interaction between the unpaired electron and proton bonded to the «radical» carbon atom splits the resonance into two lines with equal intensities. An interaction with the three protons of the  $\text{NH}_3^+$  group will further split each of these lines into four equally spaced lines with intensities in the ratios 1:3:3:1, if these three protons are magnetically equivalent. Interaction with the single  $^{14}\text{N}$  nucleus of spin 1 splits each line into a triplet with equal intensity components.

Spectra taken with the steady magnetic field at a particular orientation in the  $ac$  plane are shown in Figure 2. They are first derivatives of the absorption, with the magnetic field increasing uniformly from left to right. The outermost set of triplets and the second set of triplets at three times the intensity are clearly shown. In the centers of the spectra, the remaining triplets overlap with each other and with lines from other radicals.

In the  $ac$  plane, the splitting of the proton bonded to the «radical» carbon atom varies from 94 to 32 mc/s. Since all species are at small angles to this plane<sup>2)</sup>, these values will be close to two of the principal values of the coupling tensor for this proton. They can be compared with the principal values of 104, 80, and 36 mc/s found in irradiated glycine by GHOSH and WHIFFEN. The two components observed here should lie in the radical plane with the smaller along the C-H bond direction<sup>6)</sup><sup>8)</sup>. As we did not distinguish between the  $a$  and  $c$  directions in our crystals, there are two possible directions for this component. These are indicated by the arrows in Figure 1 and fortunately are only  $10^\circ$  apart. The radicals should largely retain the orientations of the molecules from which they are formed and the C-H bond in the radical will lie approximately along



the external bisector of the  $\text{CC}_\text{N}\text{N}$  angle. Radicals formed from either or both units of the glycine-glycinium ion pair at  $y = 1/2$  would have the required orientation, while radicals derived from the glycinium ion at  $y = 3/4$  would give spectra without the observed angular dependence. The three  $\text{NH}_3^+$  protons each have a splitting which varies from 53 to 45 mc/s, while the  $^{14}\text{N}$  splitting is about 9 mc/s. The principal values of the corresponding tensors in  $\gamma$ -irradiated glycine were 64, 50, and 45 mc/s for the  $\text{NH}_3^+$  protons and 12.1, 11.5, and 5.9 mc/s for the  $^{14}\text{N}$  coupling<sup>6</sup>).

Orientations out of the ac plane will give two spectra for each radical species present. In such general directions, the spectra were less well resolved and as there was considerable overlapping from the lines from other radicals, the analysis was not carried into the  $b$ -direction.

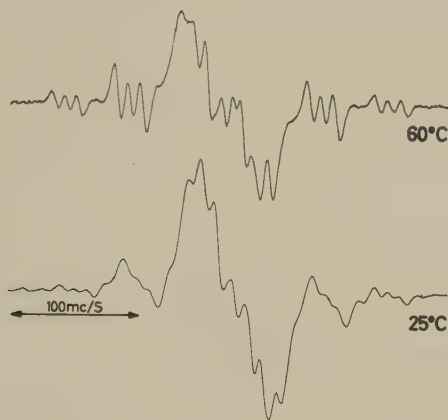


Fig. 2

Electron spin resonance spectra of  $\gamma$ -irradiated single crystals of triglycine sulfate, with magnetic field at a particular orientation in the ac plane (see text), showing changes above and below the Curie point.

The spectra of Figure 2 were taken at the orientation in the ac plane corresponding to the maximum splitting of the proton bonded to the 'radical' carbon atom, and over a range of  $60^\circ$  centered on this orientation, the four sets of triplets are well separated from other lines. Above the Curie temperature, the three nitrogen protons are magnetically equivalent. In our experiment, this means that these protons interchange positions more rapidly than  $10^7$  times per second. Below the Curie temperature the lines have the same splitting as above, but are less well resolved. On cooling a heated crystal, the spectra remain unchanged until one or two degrees below the Curie temperature, when there is an abrupt decrease in resolution. These changes are reversible. The power level of 10 mW used in these experiments produced partial saturation of the resonance

and the changes in the spectra are attributed to a decrease in the spin-lattice relaxation time of the radicals below the Curie point, which must arise from a decrease in the motion of magnetic nuclei. These observations support the ferroelectric switching mechanism proposed by HOSHINO, OKAYA, and PEPINSKI<sup>2</sup>). The neutron diffraction study on TGS, mentioned by these authors, which would fix the positions of the protons has not yet been published.

Nuclear magnetic resonance measurements on TGS have been reported by LÖSCHE<sup>9</sup>). No change in the second moment of the n. m. r. absorption line of polycrystalline samples was observed when they were taken through the Curie point. Differences in the n. m. r. spectra of single crystals above and below the Curie point were observed but not interpreted. Up to the present the use of the e. s. r. spectra of radiation induced paramagnetic centers as a probe to study molecular motion in a ferroelectric has been more successful than the use of n. m. r. So far a connection between the  $\text{NH}_3\dot{\text{C}}\text{HCO}_2$  radicals and the bias has not been established, and the latter may be due to the as yet unidentified radicals also present in the lattice.

#### *References*

- <sup>1</sup>) B. T. MATTHIAS, C. E. MILLER, and J. P. REMEIK, *Phys. Rev.* **104**, 849 (1956).
- <sup>2</sup>) S. HOSHINO, Y. OKAYA, and R. PEPINSKY, *Phys. Rev.* **115**, 323 (1959).
- <sup>3</sup>) A. G. CHYNOWETH, *Phys. Rev.* **113**, 159 (1959).
- <sup>4</sup>) E. FATUZZO, *Helv. Phys. Acta* **33**, 501 (1960).
- <sup>5</sup>) G. BURNS, *Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II*, **5**, 159 (1960).
- <sup>6</sup>) D. K. GHOSH and D. H. WHIFFEN, *Mol. Phys.* **2**, 286 (1959).
- <sup>7</sup>) R. BLINC, S. DETONI, I. LEVSTEK, M. PINTAR, S. POBERAJ, and M. SCHARA, *J. Phys. Chem. Solids* **20**, 187 (1961).
- <sup>8</sup>) H. M. MCCONNELL and J. STRATHDEE, *Mol. Phys.* **2**, 129 (1959).
- <sup>9</sup>) A. LÖSCHE, *Bull. Groupement Ampère, Compte Rendu 9<sup>e</sup> Colloque, Pisa*, p. 387 (1960).

### **Ohmic Contact Photovoltage in CdS**

by W. RUPPEL

(Laboratories RCA Ltd., Zurich)

#### **1. Introduction**

If electron-hole pairs are generated by the illumination of the region of an internal field in a semiconductor, a photovoltage is detected by an external circuit. Inhomogeneous illumination alone of an uniform semiconductor does not give rise to a photovoltage<sup>1</sup>). The connection of the sign of the observed photovoltage with the direction of the internal field in a semiconductor was pointed out by LASHKAREV<sup>2</sup>). The barrier-layer

photovoltaic effect across a blocking metal-semiconductor contact or a  $p$ - $n$ -junction in the semiconductor is the familiar case in which the photovoltage is observed to occur at rectifying junctions. In an ohmic metal-semiconductor contact an electric field of the sign opposite to that in a depletion barrier layer is present. This electric field opposes the concentration gradient of the majority carriers directed towards the interior of the semiconductor. Electron-hole pairs generated in this field region are expected to produce a photovoltage with a sign opposite to that of the photovoltage across a barrier layer region\*). In the particular case of a 'neutral' contact which is defined by flat energy bands in the semiconductor region adjacent to the metal contact no photovoltage will be generated upon illumination.

The recent observation of an In-contact to CdS changing from ohmic to blocking with increasing illumination<sup>7)</sup> suggested the occurrence of a peculiar photovoltaic effect. Since sign and magnitude of the photovoltage depend on direction and magnitude of the internal field in the semiconductor, it is expected that the photovoltage as a function of illumination will exhibit a maximum and eventually change its sign with increasing illumination as the contact changes from ohmic to blocking.

A sign reversal of the photovoltage as a function of illumination was already observed in copper oxide crystals with Au-contacts by LASHKAREV and KOSONOGOVA<sup>8)</sup>. Complex sign reversals of the photovoltage in CdS as a function of light intensity and wave length were recently reported by IBUKI *et al.*<sup>9)</sup>. They could, however, not be ascribed to a change in the direction of the illuminated contact from ohmic to blocking as will be the effects described below.

## 2. Experimental

### a) Procedure

The CdS single crystals were prepared by sublimation from the vapor phase reaction between Cd and H<sub>2</sub>S at 900°C. They were not deliberately

---

\*) The photovoltaic effect across a non-rectifying semiconductor-metal contact is occasionally termed «Dember effect». DEMBER's original measurements<sup>3)</sup> were done on a crystal with distant electrodes. This procedure does not ensure that there was no internal field in the crystal in thermal equilibrium. It rather seems probable that the photovoltage observed by DEMBER originated across a field between the surface and the volume of the crystal which was provided by surface states. Analyses of the effect based on the diffusion of the photogenerated carriers with different mobilities in a homogeneous semiconductor yield a photovoltage also for only one mobile kind of carriers (e. g. JOFFE<sup>4)</sup>, MOSS *et al.*<sup>5)</sup>). It was shown, however, by LANDAU and LIFSHITZ<sup>6)</sup> that in the one-carrier case no photovoltage can be expected if the change in contact potential at the metal-semiconductor surface is taken into account.

activated but were photoconducting. The crystals had the form of thin platelets of the size  $1.5 \times 1.5 \times 0.02$  mm. As electrodes In-points were pressed with a force of 30 g against the large area faces of the platelets. The resulting contact area was about  $2.5 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>.

The open-circuit photovoltage was generated by illuminating the crystal only at one contact with white or blue light. As light source for white light an incandescent lamp was used. The blue light was obtained by passing the white light through a filter the transmission of which peaked at 4400 angstrom.

### b) Results

The open-circuit photovoltage was measured as a function of light intensity for white and blue light (Figs. 1 and 2). The sign of the photovoltage corresponds to that of the unilluminated electrode with respect to the illuminated electrode. For control purposes the photovoltage was measured with pressed Au and Cu electrodes for white and blue light. In both cases the magnitude of the photovoltage was found to increase monotonically. Its sign corresponded to that of the negative sign in Figures 1 and 2 in agreement with the rectifying properties of these

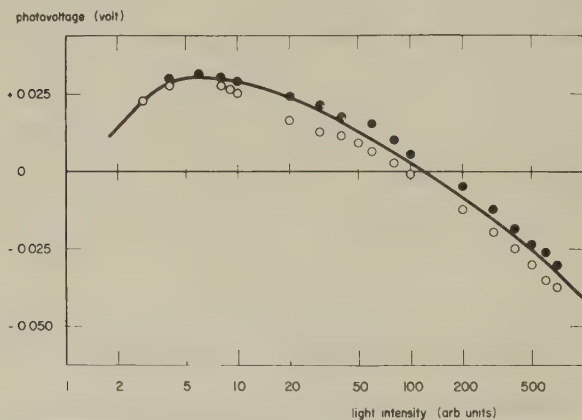


Fig. 1

Open-circuit photovoltage for CdS crystal with pressed In-contacts as a function of light intensity. White light.

- Increasing illumination
- Decreasing illumination

contacts<sup>10</sup>). With In-electrodes both for white and blue light the sign of the photovoltage at low light intensities is opposite to that observed with Au- and Cu-electrodes.

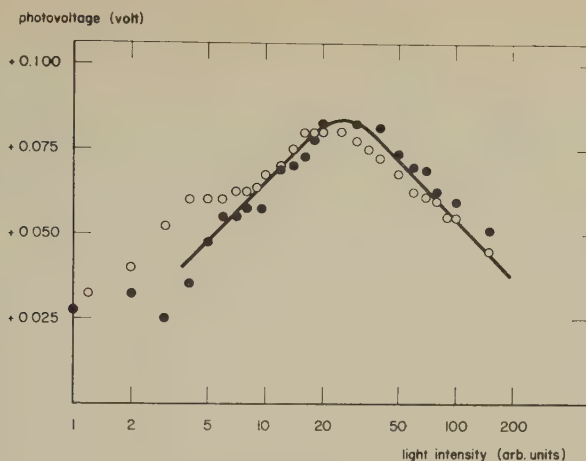


Fig. 2

Open-circuit photovoltage as Figure 1. Illumination with blue light. The slopes of the full line indicate a change in voltage by the amount of  $kT/q$  for a change in illumination by a factor of  $e$ .

### 3. Discussion

#### a) Low Light Intensity

The low light intensity range is so defined that by the incident light only the minority carrier concentration is enhanced and that the photo-generated majority carrier concentration is small with respect to the thermal equilibrium majority carrier concentration. This assumption is usual in the analysis of the photovoltaic effect and leads to the well known expression for the photovoltage  $V$

$$V = \frac{kT}{q} \ln \left( 1 + \frac{g_L}{g_{th}} \right),$$

where  $g_L$  is the photo generation rate and  $g_{th}$  is the thermal generation rate of carriers in the field region.

$g_L$  is directly proportional to the incident light intensity. If  $g_{th} \ll g_L$  the photovoltage will increase by an amount  $kT/q$  if the light intensity is increased by a factor of  $e$ . For the case of a potential distribution in the CdS crystal as indicated by the conduction band  $E_{co}$  in Figure 3 corresponding to an ohmic contact for electrons and as it is directly inferred from the detection of the total charge of the CdS crystal with pressed In contacts<sup>7)</sup> the sign of the photovoltage will be opposite to the barrier layer photoeffect in that on the illuminated side the metal becomes negative and the crystal positive in agreement with the observations.



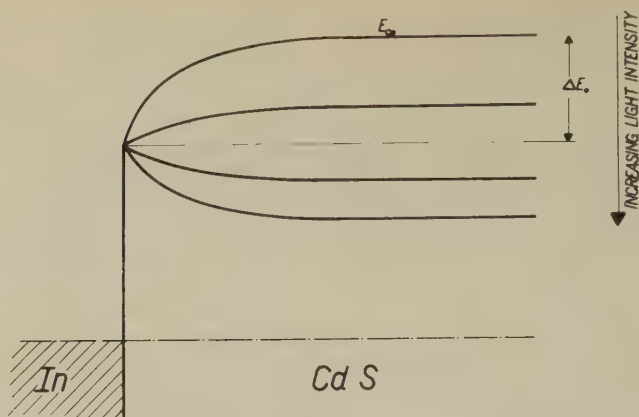


Fig. 3

Change of the potential distribution at the contact with illumination.  $E_{co}$ -conduction band in thermal equilibrium. The quasi Fermi level for electrons is drawn horizontally as reference potential.

The maximum photovoltage that will be observed if no change in majority carrier concentration is taken into account, is that of the potential difference  $\Delta E_0/q$  between the surface and the interior of the crystal. In that case the photovoltage would be expected to saturate at  $\Delta E_0/q$ .

### b) High Light Intensity

This range defines an illumination at which the photo generated majority carrier concentration in the crystal is no longer small with respect to the majority carrier concentration in thermal equilibrium but may largely exceed it. If we assume that the carrier concentration in the surface is constant due to a high surface recombination rate the potential distribution in the interior will change as indicated in Figure 3. Quantitatively, when the majority carrier concentration in the volume increases by a factor of  $e$  due to an increase in light intensity by the same factor of  $e$  the conduction band will decrease by an amount of  $kT^*$ ). Correspondingly, if the difference in potential between surface and interior of the crystal varies with light intensity the photovoltage will no longer tend towards a constant  $\Delta E_0/q$  at high light levels but reach a 'saturation' level

\*) Here it is implied that in the field-free region of the semiconductor the quasi Fermi level for electrons coincides with the thermal equilibrium Fermi level. This implication is indeed correct if the concentration of photogenerated majority carriers is much larger than that of the minority carriers. This condition is certainly fulfilled in a photoconducting CdS crystal. The displacement of the Fermi level in a field free region at the boundary between the illuminated and the unilluminated part of the crystal is discussed by WLÉRIK<sup>11)</sup>.



which again changes by  $kT/q$  if the light intensity is increased by a factor of  $e$ . Figure 3 shows that this change in photovoltage is opposite to the low light intensity photovoltage. If the majority carrier concentration in the volume has increased to a point where it exceeds that at the surface a sign reversal is observed (Fig. 1).

While for a potential distribution corresponding to an ohmic metal-semiconductor contact the photovoltage due to the change in majority carrier concentration in the volume of the semiconductor is opposite to the low illumination 'minority carrier photovoltage', for a rectifying barrier layer both effects have the same direction. For this reason the two processes can be more clearly separated experimentally with an ohmic contact.

The change of  $kT/q$  in photovoltage in the different directions at low and high light intensity for a change in light intensity by a factor of  $e$  is particularly well borne out for illumination with blue light (Fig. 2). For illumination with white light this value appears both in the limits of low and high illumination (Fig. 1).

The different response towards blue and white illumination can be qualitatively understood considering that blue light is more strongly absorbed than white light. The amount of photons absorbed in the field region at a point at which the majority carrier concentration in the volume starts to increase is higher for blue light than for white light. The maximum photovoltage observed for blue light is, therefore, considerably higher than for white light. Since for the weakly absorbed white light minority carriers in the field region and majority carriers in the volume of the crystal are more uniformly generated at all light intensities the effects are not as well separated as for illumination with blue light. As a result the transition from the low light level 'minority carrier photovoltage' to the high light level 'majority carrier photovoltage' is less pronounced for white than for blue light.

### References

- <sup>1)</sup> J. TAUC, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 308 (1957).
- <sup>2)</sup> V. E. LASHKAREV, *J. Exp. Theor. Phys.* **18**, 917 (1948).
- <sup>3)</sup> H. DEMBER, *Physik. Z.* **32**, 554, 856 (1931); **33**, 207 (1932).
- <sup>4)</sup> A. V. JOFFE and A. F. JOFFE, *Phys. Z. Sowjetun.* **7**, 343 (1935).
- <sup>5)</sup> T. S. MOSS, L. PINCHERLE, and A. M. WOODWARD, *Proc. Phys. Soc.* **66 B**, 743 (1953); T. S. MOSS, *J. Electronics* **1**, 126 (1955).
- <sup>6)</sup> L. LANDAU and E. LIFSHITZ, *Phys. Z. Sowjetunion* **9**, 477 (1936).
- <sup>7)</sup> W. RUPPEL, to be published.
- <sup>8)</sup> V. E. LASHKAREV and K. M. KOSONOGOVA, *J. Exp. Theor. Phys.* **18**, 927 (1948).
- <sup>9)</sup> S. IBUKI, H. KOMIYA and H. YAMASHITA, *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 2356 (1960).
- <sup>10)</sup> D. C. REYNOLDS, G. LEIES, L. L. ANTES, and R. E. MARBURGER, *Phys. Rev.* **96**, 533 (1954).
- <sup>11)</sup> G. WLÉRIK, *Ann. Phys. (Paris) Ser. 13*, **7**, 623 (1956).

## Voigt Effect in Semiconductors

by MANUEL CARDONA

(Laboratories RCA Ltd., Zurich)

### *Introduction*

The magneto-optic effects are a very useful tool for studying the band structure of semiconductors. The free carrier Faraday effect can be used to determine effective masses<sup>1)</sup>. The interband Faraday effect gives qualitative information about the effective  $g$  factors of the bands involved in the transitions<sup>2) 3)</sup>. Semiconductors with a positive conduction band  $g$  factor exhibit an interband Faraday effect clockwise along the direction of the applied field and the opposite rotation is obtained for negative  $g$  factors. The free carrier Voigt effect i.e. the birefringence induced by a magnetic field, has been used to determine the electron effective mass in InAs<sup>4)</sup>. Since the Voigt effect for small fields is proportional to the square of the magnetic field, anisotropy effects must in general be present in cubic semiconductors for carriers with ellipsoidal energy surfaces. Faraday effect measurements in semiconductors with ellipsoidal energy surfaces yield only an average effective mass. By measuring the free carrier Voigt effect as a function of sample orientation, it should be possible to determine more than one component of the effective mass tensor. The interband Voigt effect gives additional information about the conduction and valence band  $g$  factors and their anisotropy if the corresponding absorption edge does not occur at  $k = 0$ . Let  $\epsilon$  be the dielectric constant tensor with an applied magnetic field  $B$ . For  $B$  along the  $z$  direction, the refractive index is  $n = (\epsilon_{zz})^{1/2}$  for the electric field vector along  $z$  and  $n = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{xy}^2/\epsilon_{xx})^{1/2}$  for the electric field perpendicular to  $B$ . The phase shift between both directions of polarization per unit thickness is, to the second order in  $B$ :

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{\omega}{2cn} \left[ \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xy}^2}{n^2} \right] = \varphi + \psi, \\ \varphi &= \frac{\omega}{2cn} [\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}], \\ \psi &= - \frac{\omega \epsilon_{xy}^2}{2cn^3}.\end{aligned}\tag{1}$$

Where  $n$  is the refractive index with no magnetic field,  $\psi$  can be calculated from the measured Faraday rotation and in most of the cases in which  $\delta$  is large enough to be observable  $\psi \ll \varphi$ . In this paper we shall calculate  $\varphi$  for the free carrier and the interband polarizability. The values of  $\psi$

can be easily calculated from the corresponding expressions for the Faraday rotation.

### *Free Carrier Voigt Effect*

At frequencies much higher than the collision frequency and the cyclotron frequency, the phase shift  $\varphi$  per unit thickness between the components of the radiation parallel and perpendicular to the magnetic field for parabolic and isotropic energy bands is given by<sup>4)</sup>:

$$\varphi = \frac{N e^4 B^2 \lambda^3}{4 \pi^2 n m^{*3} c^6}. \quad (2)$$

Where  $N$  is the carrier concentration,  $B$  the applied magnetic field,  $\lambda$  the wavelength and  $m^*$  the effective mass. At frequencies much larger than the plasma frequency  $\psi$  is negligible. If the energy bands are not isotropic,  $m^*$  must be substituted in equation (1) by an average orientation dependent effective mass. It has been shown by STEPHEN and LIDIARD<sup>5)</sup> that the free carrier Faraday rotation for very general energy bands can be obtained from the calculated d.c. Hall coefficient<sup>6)</sup>, since both Hall and Faraday effects are produced by the terms of the complex conductivity tensor linear in  $B$ . The Voigt effect depends for small fields on the quadratic terms of the conductivity tensor like the magnetoresistance coefficients. The anisotropy of the Voigt effect will be related to the magnetoresistance anisotropy. In order to obtain the high frequency magnetoresistance ( $\omega$  much larger than the scattering frequency  $1/\tau$ )  $1/\tau$  must be substituted by  $\omega i$  in the d.c. expressions. The anisotropy of the Voigt effect at these frequencies will not depend on the scattering time anisotropy and will give direct information about the anisotropy of the energy surfaces.

Substituting  $1/\tau$  by  $i\omega$  in the expression of the conductivity tensor found by ABELES and MEIBOOM<sup>6)</sup> we obtain for the dielectric constant tensor at frequencies much higher than the collision frequency:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ik} &= \epsilon_{ik}(0) + \epsilon_{ikl} B_l + \epsilon_{iklm} B_l B_m, \\ \epsilon_{ikl} &= \frac{e^3 i}{\pi^2 \hbar^3 c \omega^3} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial P_i} \frac{\partial E}{\partial P_r} \frac{\partial E}{\partial P_s} \frac{\partial^2 E}{\partial P_s \partial P_k} e_{r l s} dP, \\ \epsilon_{iklm} &= - \frac{e^4}{\pi^2 \hbar^3 c^2 \omega^4} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial P_i} \frac{\partial E}{\partial P_r} \frac{\partial}{\partial P_s} \left[ \frac{\partial E}{\partial P_l} \frac{\partial^2 E}{\partial P_u \partial P_k} \right] e_{m r s} e_{l l u} dP. \\ \epsilon_{ik}(0) &= \text{dielectric constant for } B = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Where  $E$  is the carrier energy,  $f_0$  the distribution function,  $e_{ikl}$  the unit antisymmetric tensor and  $P = \hbar k$  the crystal momentum. For cubic semi-

conductors with ellipsoidal energy surfaces, equations (2) have to be summed for all equivalent ellipsoids. When they are centered along the [100] or the [111] directions, the energy surfaces become ellipsoids of revolution and it is possible to perform the integrations in equation (3). After summing for all possible ellipsoids, we obtain for the phase shift between the components of the radiation parallel and perpendicular to  $B$  per unit thickness an expression analogous to equation (2) with the average effective mass  $m^*$  for ellipsoids along [100]:

$$\frac{1}{m_v^{*3}} = \frac{1}{3 m_{\parallel}^{*3}} K [K^2 + K + 1] \quad \text{for } B \text{ along } [100],$$

$$\frac{1}{m_v^{*3}} = \frac{K^2}{m_{\parallel}^{*3}} \quad \text{for } B \text{ along } [111]$$
(4)

and for ellipsoid along [111]:

$$\frac{1}{m_v^{*3}} = \frac{K^3}{m_{\parallel}^{*3}} \quad \text{for } B \text{ along } [100],$$

$$\frac{1}{m_v^{*3}} = \frac{K}{9 m_{\parallel}^{*3}} [2 K^2 + 5 K + 2] \quad \text{for } B \text{ along } [111]$$
(5)

where  $m_{\parallel}^*$  is the longitudinal effective mass,  $m_{\perp}^*$  the transverse effective mass and  $K = m_{\parallel}^*/m_{\perp}^*$ .

Equations 4 and 5 show that it is possible to determine from the Voigt effect  $m_{\parallel}^*$  and  $m_{\perp}^*$  if we know the direction of  $k$  space along which the ellipsoids lie. The orientation of the ellipsoids can be found from magneto-resistance measurements or from absolute interferometric measurements of the phase shift produced on a linearly polarized beam by the magnetic field. If the ellipsoids are oriented along the [100] direction, it can be shown that a magnetic field along this direction produces no phase shift on a light beam with the electric vector along [100]. If the ellipsoids are along [111] the Voigt effect for  $B$  along [111] must equal the absolute shift for  $B$  along [100] and the radiation polarized perpendicular to  $B$ .

Absolute phase shift measurements are easily performed at microwave frequencies. In this spectral region, except at very low temperatures, the scattering frequency is of the order of the radiation frequency and averages of the scattering time appear in the theoretical expressions for the phase shift induced by the magnetic field. However, if the effective mass anisotropy ratio is known, the microwave Voigt effect should yield information about the scattering mechanism and its anisotropy.

Equations 3 can also be used to find the average effective mass given by equation (1) for non parabolic bands. If spherical symmetry is assumed, the phase shift  $\varphi$  becomes:

$$\varphi = \frac{2 e^4 B^2}{3 \pi n \hbar^3 c^3 \omega^3} \int_0^\infty \left( \frac{dE}{dP} \right)^3 \frac{df}{dE} dE. \quad (6)$$

For completely degenerate statistics ( $kT$  much smaller than the Fermi energy  $E_F$  measured from the bottom of the band) equation (6) yields equation (2) with  $m^*$  replaced by:

$$m_v^* = \left[ \frac{1}{P} \frac{dE}{dP} \right]_{E_F}^{-1}. \quad (7)$$

Thus  $m_v^*$  is the same effective mass obtained from the Faraday effect for  $kT \ll E_F$ <sup>3)</sup>. This property justifies the method used by TEITLER *et al.*<sup>11)</sup> for determining the effective mass and carrier concentration from simultaneous measurements of the Faraday and Voigt effects in materials with strongly non-parabolic energy bands. Equation (6) can also be used to calculate the increase in  $m_v^*$  with temperature produced by the non-parabolic nature of the energy bands. For an energy band of the form  $E = \alpha P^2 + \beta P^4$ , we obtain neglecting all terms of higher order in  $P$  than  $P^4$ :

$$\frac{1}{m_v^*} = 2 \alpha \left[ 1 + \frac{10 \beta}{3 \alpha^2} \frac{\int_0^\infty E^{3/2} f(E - E_F) dE}{\int_0^\infty E^{1/2} f(E - E_F) dE} \right] \quad (8)$$

which is also the same result found for the Faraday effective mass<sup>3)</sup>.

### *Interband Voigt Effect*

The interband Voigt Effect can be calculated for perfectly parabolic and non degenerate bands. Similar calculations for the Faraday rotation have been performed by LAX and NISHINA<sup>7)</sup>. The optical absorption coefficient  $\alpha$  for direct allowed transitions between such bands in the presence of a magnetic field is<sup>4)</sup>:

$$\begin{aligned} \alpha^{\parallel, \perp} &= \frac{1}{2} \frac{K}{2n} \frac{\omega_c}{\omega} \sum_l (\omega - \omega_l, \perp)^{-1/2}, \\ K &= 2 e^2 \left( \frac{2 m_c^* m_v^*}{m_c^* + m_v^*} \right)^{3/2} (m^2 c)^{-1} \hbar^{-5/2} |\langle c | p_x | v \rangle|^2, \\ \omega_l^\perp &= \omega_g + \left( l + \frac{1}{2} \right) \omega_c \pm \frac{1}{2} (g_c + g_v) \mu B, \\ \omega_l^\parallel &= \omega_g + \left( l + \frac{1}{2} \right) \omega_c \pm \frac{1}{2} (g_c - g_v) \mu B \end{aligned} \quad (9)$$



where  $\parallel$  and  $\perp$  represent radiation polarized parallel and perpendicular to the magnetic field respectively  $\omega_g$  is the frequency of the energy gap

$$\omega_c = \frac{eB}{c} \left( \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right),$$

$m_c^*$  and  $m_v^*$  are the conduction and valence band effective masses respectively,  $\mu$  is the Bohr magneton and  $g_c$  and  $g_v$  are the effective  $g$  factors of the conduction and the valence band. Substituting equation (8) into the Kramers-Kronig relation for the refractive index and integrating, we obtain for  $\varphi$  at frequencies well below the energy gap ( $\omega - \omega_g \gg \omega_c$ ):

$$\varphi = \frac{K}{16 n \omega \hbar^2} \mu^2 H^2 g_c g_v [(\omega_g + \omega)^{-3/2} + (\omega_g - \omega)^{-3/2} - 2 \omega_g^{-3/2}] \quad (10)$$

while the corresponding Faraday rotation is<sup>2</sup>:

$$\theta = \frac{K}{4 n \omega} \mu H \frac{g_c + g_v}{2 \hbar} [(\omega_g + \omega)^{-1/2} + (\omega_g - \omega)^{-1/2} - 2 \omega_g^{-1/2}]. \quad (11)$$

At frequencies above the energy gap, the Voigt effect, like the Faraday rotation and the absorption coefficient, should exhibit an oscillatory behavior.

This theory of the Voigt effect can be applied only approximately to most semiconductors since it assumes a parabolic band extending to infinity and that the valence band is nondegenerate. The inaccuracy of the first assumption will make impossible to determine  $K$  quantitatively from absorption data. However, if we determine  $K$  from the measured refractive index of the material, which is given by a similar calculation by:

$$n^2 - \text{constant} = \frac{K c}{\omega^2} [2 \omega_g^{1/2} - (\omega_g + \omega)^{1/2} - (\omega_g - \omega)^{1/2}]. \quad (12)$$

A better agreement between the calculated and the experimental values of the interband Voigt effect and Faraday rotation is to be expected.

Equations (10), (11), and (12) show that it is possible to determine both  $g_c$  and  $g_v$  by measuring the refractive index, the Faraday rotation and the Voigt effect as a function of wavelength. For a degenerate valence band,  $g_v$  does not have the simple interpretation it has for a non degenerate band. However, also in this case  $g_v \mu B$  in equations (10) and (11) will represent an average value of the energy separation between the states from which we can have a transition to conduction band states with the same  $l$  and opposite spins. The large magnetic fields required for the observation of the interband Voigt effect suggest the use of the pulsed magnetic fields technique since it is easy to obtain sufficiently fast light detectors at the wavelengths of most energy gaps.



Equations (10), (11), and (12) can be suitably modified for the case in which the bottom of the conduction band is not at  $k = 0$ .  $m^{*3/2}$  must be substituted in  $K$  by  $m_{\perp}^* m_{\parallel}^{*1/2}$  and in equations (8)  $g_c$  and  $g_v$  must be substituted by the proper components of the  $g$  tensor. The Voigt effect in this case will be anisotropic. The formulas obtained could be applied to measurements of the effects produced by the  $L$  absorption edges observed in semiconductors with diamond and zincblende structure by reflection<sup>9)</sup> and transmission<sup>10)</sup> techniques.

The same method can be applied to indirect transitions if we assume, as done by LAX and NISHINA, that the selection rules are not changed by electron-phonon interaction. In this case we obtain:

$$\varphi = \frac{A}{4\pi\omega} g_c g_v \mu^2 B^2 \log \frac{\omega_g^2}{\omega_g^2 - \omega^2}. \quad (13)$$

The constant  $A$  has the same meaning as in reference 7. While the Faraday rotation for indirect transitions does not have a singularity for  $\omega = \omega_g$ , equation (13) exhibits a logarithmic singularity at the energy gap.

### *Acknowledgments*

I wish to thank Dr. A. B. LIDIARD for discussions and Dr. S. TEITLER for pointing out an error in the calculations.

### *References*

- 1) S. D. SMITH, T. S. MOSS and K. W. TAYLOR, *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 129 (1959).  
M. CARDONA, Halbleiterprobleme VII (F. Vieweg, Braunschweig), to be published.
- 2) B. LAX and Y. NISHINA, *J. Appl. Phys.* **32**, 2128 (1961).
- 3) M. CARDONA, *Phys. Rev.* **121**, 752 (1961).
- 4) S. TEITLER and E. D. PALIK, *Phys. Rev. Letters* **5**, 546 (1960).
- 5) M. J. STEPHEN and A. B. LIDIARD, *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 43 (1959).
- 6) B. ABELES and S. MEIBOOM, *Phys. Rev.* **95**, 31 (1954).
- 7) B. LAX and Y. NISHINA, *Phys. Rev. Letters* **6**, 464 (1961).
- 8) L. M. ROTH and B. LAX, *Phys. Rev. Letters* **3**, 217 (1959).
- 9) M. CARDONA, *J. Appl. Phys.* **32**, 2151 (1961).
- 10) M. CARDONA and G. HARBEKE, unpublished.
- 11) S. TEITLER, E. D. PALIK and R. F. WALLIS, *J. Appl. Phys.* **32**, 2132 (1961).

## **Une généralisation du calcul spinoriel**

par CH. TERREAUX

(Institut für Theoretische Physik der Universität Zürich)

Un article paraîtra prochainement dans H.P.A.

**( $p'$ - $\gamma$ )-Winkelkorrelationsmessungen an  $\text{Fe}^{56}$** 

von B. GOBBI und R. E. PIXLEY\*)

(Laboratorium für Kernphysik, ETH, Zürich)

Winkelkorrelationsmessungen gestatten über den Reaktionsmechanismus (Zwischenkernbildung oder direkte Anregung) zu entscheiden. Beim vorliegenden Experiment wurde Fe mit 4,3-MeV-Protonen bestrahlt und die ( $p'$ - $\gamma$ )-Winkelkorrelation bei der Anregung des 845-keV-Niveaus in  $\text{Fe}^{56}$  gemessen. Bei dieser Protonenenergie wird das zweite Niveau (2,085 MeV) mitangeregt. Eine Messung der  $p'$  bei  $100^\circ$  ergab jedoch, dass dieses Niveau 30mal seltener als das erste angeregt wird. Figur 1 und 2 zeigen die Messpunkte der gesuchten Korrelation. In beiden Fällen wurde der Winkel des Gammazählers in Schritten von  $10^\circ$  variiert, während der Protonenzähler auf  $90^\circ$  (Fig. 1) bzw.  $130^\circ$  (Fig. 2) eingestellt war.

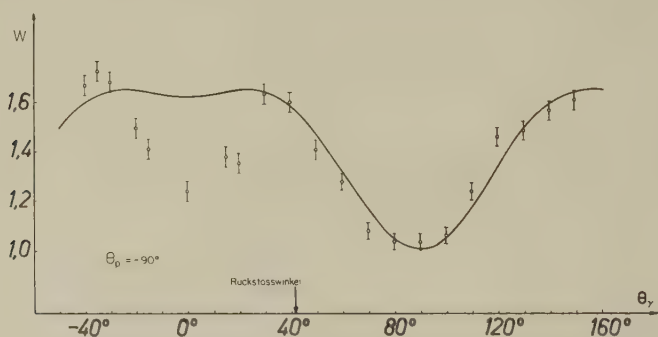


Fig. 1

( $p'$ - $\gamma$ )-Winkelkorrelation des 845-keV-Niveaus von  $\text{Fe}^{56}$ .  $\theta_{p'} = 90^\circ$ . Es wurde nur der statistische Fehler eingezeichnet. Die Kurve entspricht den theoretischen Berechnungen nach Ref. 1.

Das Fehlen einer Symmetrie bezüglich der Rückstossrichtung des Targetkerns in der gemessenen Korrelation spricht eindeutig gegen eine direkte Anregung. Die in Figur 1 und Figur 2 eingezeichneten Kurven wurden von SHELTON<sup>1)</sup> berechnet auf Grund der SATCHLERSchen<sup>2)</sup> Theorie. Diese Theorie setzt voraus, dass die Phasen der Wellenfunktionen der Zwischenkernzustände statistisch verteilt sind und dass das erste Niveau allein angeregt wird. Die Berechnung berücksichtigt ferner nur Bahndrehimpulse  $\leq 2$ . Die dazu notwendigen Durchlässigkeitskoeffizienten sind mittels eines PRESKITT-SEWARD<sup>3)</sup>-Potentials berechnet worden.

\*) National Science Foundation Fellow.

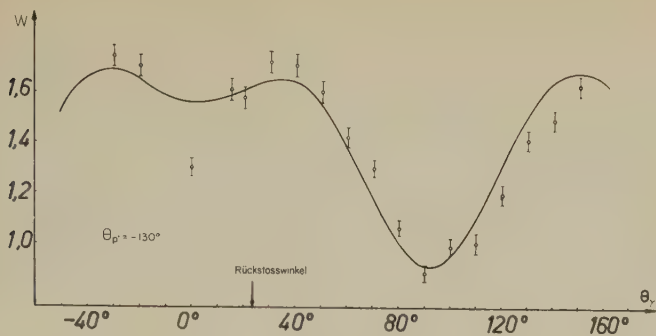


Fig. 2

$(p'\text{-}\gamma)$ -Winkelkorrelation des 845-keV-Niveaus von  $\text{Fe}^{56}$ .  $\theta_{p'} = 130^\circ$ . Es wurde nur der statistische Fehler eingezeichnet. Die Kurve entspricht den theoretischen Berechnungen nach Ref. 1.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen theoretischen Voraussetzungen und Näherungen muss die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie mit Vorsicht betrachtet werden. Weitere  $(p'\text{-}\gamma)$ -Korrelationsmessungen werden noch durchgeführt.

#### Literatur

- 1) E. SHELDON, *Helv. Phys. Acta* **34**, 803 (1961).
- 2) G. R. SATCHLER, *Phys. Rev.* **94**, 1304 (1954).
- 3) C. A. PRESKITT und W. P. ALFORD, *Phys. Rev.* **115**, 389 (1959).

### Angular Correlation with Statistical Reaction Theory

by ERIC SHELDON

(Laboratorium für Kernphysik, ETH, Zürich)

There has recently been a surge of interest in applying angular correlation theory to the direct interaction (DI) mechanism, the latter being applicable to deuteron stripping and being considered to be predominant in nuclear reactions involving incident energies above about 15 MeV. In the present paper, by way of contrast, attention is focused upon reactions which proceed through formation of a compound nucleus (CN): this mechanism predominates at lower incident energies and, involving as it does a far longer-lived intermediate state together with a different theoretical treatment, leads to radically different correlation behaviour<sup>1)</sup>. Hence experimental measurements of the correlation function over a

range of angles can in general distinguish clearly between the two mechanisms. Such investigations have been undertaken by several authors<sup>2-8)</sup> of these the Zurich group is currently engaged upon comparison of correlation behaviour of  $(p, p' \gamma)$  and  $(n, n' \gamma)$  reactions under experimentally similar conditions. An independent theoretical comparison gives rise to several interesting points which will be touched upon in the present paper. Although the results herein are qualitatively fairly general, numerical computations have deliberately been referred to low-energy inelastic scattering on  $\text{Fe}^{56}$  at  $E_p = 4.22$  MeV and  $E_n = 2.00$  MeV respectively (*N. B.: All energies and angles are in this paper referred to the centre-of-mass system.*)

Despite some experimental inconclusiveness<sup>9)</sup>, it is likely that for incident energies below about 5 MeV nuclear reactions other than stripping involve effectively only the CN mechanism<sup>5-8)</sup>, for which correlation theory has been developed by SATCHLER<sup>10) 11)</sup>. The latter can readily be applied to target nuclei having a  $0+$  ground state and a  $2+$  first excited state:  $\text{Fe}^{56}$  furnishes a typical instance, since it is an  $e-e$ -nucleus with its first excited state ( $2+$ ) at 0.845 MeV and its second ( $4+$ ) at 2.085 MeV. The assumption that decay of the CN causes population of only the *first* excited state of the residual nucleus simplifies the form of the correlation function  $W(\theta_1, \theta_2, \phi)$ , which expresses the probability that the inelastically-scattered nucleon be emitted at an angle  $\theta_1$  with respect to the incident nucleon direction (taken as quantisation axis) if at the same time the de-excitation  $\gamma$  be emitted at an angle  $\theta_2$ . The azimuthal angle  $\phi$  is that between the  $p p'$  and  $p \gamma$ , or  $n n'$  and  $n \gamma$  planes respectively. This assumption is clearly valid for 2.00 MeV neutrons, and has furthermore been vindicated for 4.22 MeV protons by the results of GOBBI and PIXLEY<sup>7)</sup>, who found that on decay of the CN, over 95% of the inelastically-scattered protons go to the *first* excited state of  $\text{Fe}^{56}$ .

Another simplification in the theory is introduced by the *statistical assumption*, wherein one assumes the energy spread of the beam of incident particles to be sufficiently wide to cause excitation of many CN states, whose respective wave functions have random relative phases over which one averages. The outgoing radiation is then treated as incoherent. (Other assumptions have been detailed by PRÊTRE *et al.*<sup>1)</sup>.) The validity of this *ad hoc* simplification has been queried<sup>8) 12)</sup>. However, with its aid results are obtained which agree excellently with experiment<sup>5) 7) 8)</sup>, and its application to the present theoretical treatment is justified by the fact that theory indicates the CN level spacing to be sufficiently small for many levels to be excited by the incident nucleons, whilst at the same time appreciably larger than the level width ( $\sim \text{eV}$ ), so that the CN levels do not overlap. The average level spacing as calculated from the

theory of LANG and LECOUEUR<sup>13)</sup> is cited in the Table. This table also lists the transmission coefficients  $T$  from which the respective correlation functions were evaluated, with the suffix indicating the value of orbital angular momentum; undashed  $T$ 's refer to incoming particles, dashed  $T$ 's to outgoing particles. Neutron penetrabilities<sup>9)</sup> were obtained by interpolation in the data of BEYSTER *et al.*<sup>14)</sup> 1), proton penetrabilities from optical model phase shifts\*), using the potentials of PRESKITT<sup>3)</sup> 5) and of NODVIK and SAXON<sup>15)</sup>. The various optical models have similar parameters, as can be seen from the Table: they are in each case rounded potentials with an Eckart form factor and involve volume absorption.

Table  
Energies, Level Spacings, Potentials and Transmission Coefficients

	Reaction		
	$\text{Fe}^{56}(p, p' \gamma)$		$\text{Fe}^{56}(n, n' \gamma)$
Incident c. m. Energy	4.22 MeV	4.22 MeV	2.00 MeV
Emergent c. m. Energy	3.39 MeV	3.39 MeV	1.17 MeV
Excitation Energy of CN	10.51 MeV	10.51 MeV	9.64 MeV
Mean Level Spacing	3.0 keV	3.0 keV	6.3 keV
Beam Energy Spread	~40 keV	~40 keV	~100 keV
Optical Potential	PRESKITT- SEWARD	NODVIK- SAXON	BEYSTER
$V_0$	-50 MeV	-63 MeV	-40 MeV
$\zeta$	0.1	0.1	0.1
$a$	0.4 $f$	0.52 $f$	0.35 $f$
$R_0$	1.33 $f$	1.26 $f$	1.43 $f$
$T_0$	0.29975	0.5014	0.916
$T_1$	0.079668	0.093246	0.422
$T_2$	0.0636663	0.0977336	0.588
$T_0'$	0.0949132	0.27098	0.569
$T_1'$	0.030057	0.02883	0.123
$T_2'$	0.0128454	0.030601	0.249

From the correlation functions, as calculated from the expressions of Appendix A, a correlation surface can in each case be constructed as a contour representation of equivalued  $W$ 's in function of the emission angles. For comparison, these surfaces have been plotted in steps of

\*) The author is most grateful to Drs. R. H. BASSEL and G. R. SATCHLER of Oak Ridge National Laboratory, through whose kind offices he received proton  $T$ 's at very short notice. The parameters quoted by Dr. BASSEL for the second of the proton scattering potentials as listed in the Table are sufficiently close to those of NODVIK and SAXON<sup>15)</sup> to be so designated.

$\Delta W = 0.1$  and normalised to  $W(90^\circ, 90^\circ) = 1$ , with  $\phi = 0^\circ$ . The proton correlation surface for Preskitt penetrabilities (Fig. 1) is fairly similar to that for Nodvik-Saxon penetrabilities (Fig. 2), except at the boundaries. Both surfaces indicate potentially interesting angles for correlation study to be  $\theta_{p'} = 45^\circ, 135^\circ$  and  $\theta_\gamma = 30^\circ, 150^\circ$ .

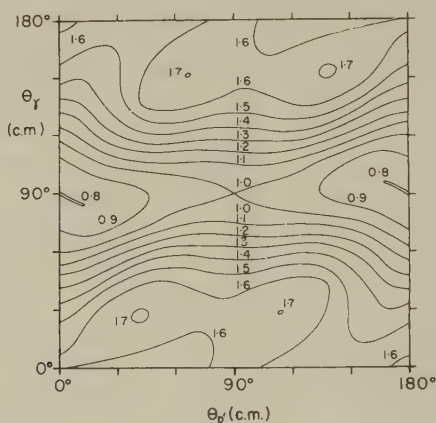


Fig. 1

$p'$ - $\gamma$  Correlation Surface for  $\text{Fe}^{56}(p, p' \gamma)$ ,  $Q = -0.845$  MeV. Contours of  $W(\theta_{p'}, \theta_\gamma)$ , normalised to  $W(90^\circ, 90^\circ) = 1$  are shown for  $\phi = 0^\circ$  and for a Preskitt-Seward potential with  $E_x = 4.22$  MeV (c. m.).

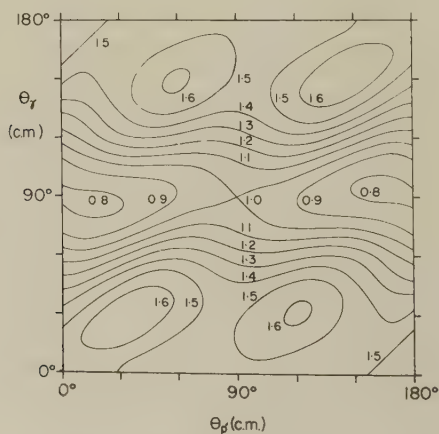


Fig. 2

$p'$ - $\gamma$  Correlation Surface for  $\text{Fe}^{56}(p, p' \gamma)$  as in Figure 1, but for a Nodvik-Saxon potential with  $E_x = 4.22$  MeV (c. m.).



The neutron surface (Fig. 3) is markedly different from either of the above: it displays a lower peak-to-valley ratio and at fixed nucleon angles (e. g., particularly at  $\theta_n \approx \theta_p \approx 90^\circ$ ) is distinctly less undulating.

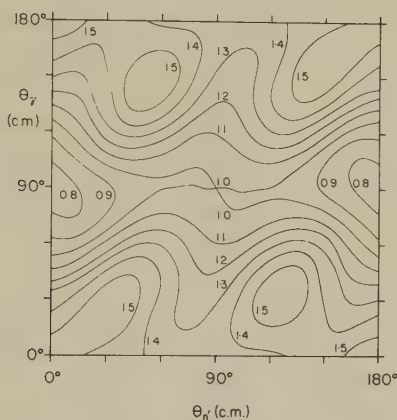


Fig. 3

$n'$ - $\gamma$  Correlation Surface for  $\text{Fe}^{56}(n, n' \gamma)$ . Contours of  $W(\theta_n, \theta_\gamma)$ , normalised to  $W(90^\circ, 90^\circ) = 1$ , are shown for  $\phi = 0^\circ$  and for a Beyster potential with  $E_n = 2.00$  MeV (c. m.).

Study of non-coplanar radiations, where  $\phi \neq 0^\circ$ , is especially interesting. Consider in particular the  $(p, p' \gamma)$  reaction with  $\phi = 90^\circ$ : one then observes either the correlation between inelastically-scattered protons emergent in the  $[\mathbf{k}_\gamma \times \mathbf{k}_p]$  direction ( $\mathbf{k}$ 's being linear momenta) and de-excitation  $\gamma$ 's or that between  $\gamma$ 's emergent in the  $[\mathbf{k}_p \times \mathbf{k}_{p'}]$  direction and the corresponding inelastically-scattered protons. The former arrangement is characterised by  $\theta_{p'} = 90^\circ$ ,  $\phi = 90^\circ$ : the latter by  $\theta_\gamma = 90^\circ$ ,  $\phi = 90^\circ$ . The measurements in either of these cases, wherein the outgoing  $\gamma$ -ray is perpendicular to the scattering plane, reduce essentially to determinations of distribution, *viz.*,  $W(\theta_\gamma)$  and  $W(\theta_{p'})$  respectively. The sensitiveness of such correlations to reaction mechanism commends their investigation: for  $\theta_\gamma = 90^\circ$ ,  $\phi = 90^\circ$ , simple DI theory<sup>16</sup>) predicts the absence of correlation, whereas statistical CN theory yields the non-isotropic distribution  $W(\theta_{p'})$  depicted in Fig. 4 for the  $(p, p' \gamma)$  reaction at  $E_p = 4.22$  MeV with Preskitt penetrabilities and the similar distribution  $W(\theta_n)$  for the  $(n, n' \gamma)$  reaction at  $E_n = 2.00$  MeV shown in Figure 5. These clearly indicate that measurements around  $\theta_{p'}, \theta_\gamma \approx 90^\circ \pm 30^\circ$  will yield information on the admixture of pure CN mechanism.

Also included in Figures 4 and 5 are the respective  $\gamma$ -distributions  $W(\theta_\gamma)$  for inelastic proton and for inelastic neutron scattering, plotted from the

expressions cited in Appendix A and used in each case to calculate the linear polarisation of the emergent  $\gamma$ -ray, taken to be pure electric quadrupole (see Appendix B). Theoretical curves based on the treatment of FAGG and HANNA<sup>18</sup>) are given in Figure 6.

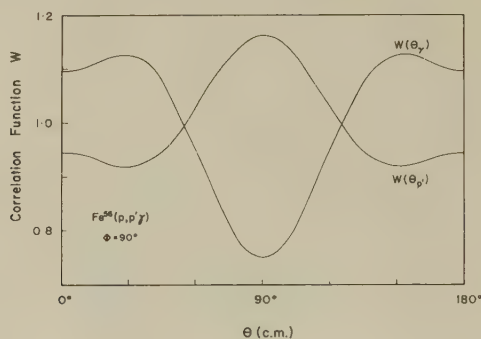


Fig. 4

Correlation Functions  $W$  for  $\text{Fe}^{56}(p, p' \gamma)$  at  $\phi = 90^\circ$  and a Preskitt-Seward potential with  $E_p = 4.22$  MeV (c. m.). The curve  $W(\theta_{p'})$  shows the correlation distribution for  $\theta_\gamma = 90^\circ$ , as a function of  $\theta = \theta_{p'}$ ; the curve  $W(\theta_\gamma)$  that for  $\theta_{p'} = 90^\circ$ , as a function of  $\theta = \theta_\gamma$ . Normalisation:  $W(\theta_{p'} = 90^\circ, \theta_\gamma = 90^\circ, \phi = 0^\circ) = 1$ .

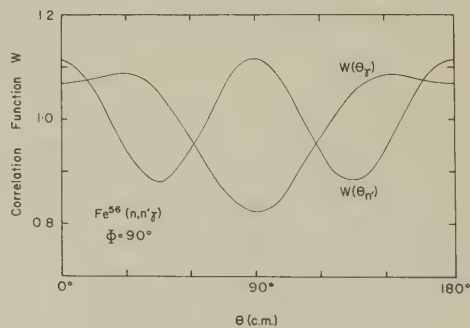


Fig. 5

Correlation Functions  $W$  for  $\text{Fe}^{56}(n, n' \gamma)$  at  $\phi = 90^\circ$  and  $E_n = 2.00$  MeV (c. m.). The curve  $W(\theta_{n'})$  depicts the correlation distribution for  $\theta_\gamma = 90^\circ$ , as a function of  $\theta = \theta_{n'}$ ; the curve  $W(\theta_\gamma)$  that for  $\theta_{n'} = 90^\circ$ , as a function of  $\theta = \theta_\gamma$ . Normalisation:  $W(\theta_{n'} = 90^\circ, \theta_\gamma = 90^\circ, \phi = 0^\circ) = 1$ .

These show the polarisation to be maximal at  $\theta_\gamma = 90^\circ$ , i.e., when  $p, p'$  and  $\gamma$ , or  $n, n'$  and  $\gamma$  are mutually perpendicular. They may be compared with the preliminary results of LITHERLAND and GOVE<sup>19</sup>) for the  $\text{Mg}^{24}(p, p' \gamma)$  reaction, whose measurements tend to confirm the theoretical

prediction that the 1.37 MeV electric quadrupole  $\gamma$ -rays from decay of the first excited state, emitted at  $90^\circ$  to the incident beam of protons (arranged to coincide with prominent resonances at a bombarding energy of 2.0 and 2.4 MeV), are very nearly 100% linearly polarised.

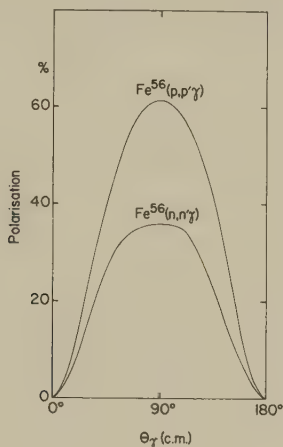


Fig. 6

Linear Polarisation of 0.845 MeV pure electric quadrupole  $\gamma$ -rays from  $\text{Fe}^{56}(p, p' \gamma)$  and  $\text{Fe}^{56}(n, n' \gamma)$  at  $E_p = 4.22$  MeV and  $E_n = 2.00$  MeV (c. m.) respectively, calculated from the correlation distributions  $W(\theta_\gamma)$  for  $\phi = 90^\circ$  and  $\theta_{p'}, \theta_{n'} = 90^\circ$ .

Further consideration of circular polarisation of de-excitation  $\gamma$ 's and of the polarisation of the inelastically-scattered nucleons is also of considerable interest, but beyond the scope of the present communication.

## Appendix A

### *Angular Correlation of Three Nuclear Radiations*

The published<sup>10)</sup> correlation function  $W(\theta_1, \theta_2, \phi)$  contains errors<sup>5)</sup>: the emended expression applicable to reactions such as  $(p, p' \gamma)$ ,  $(n, n' \gamma)$ ,  $(p, n \gamma)$  and  $(n, p \gamma)$  for a  $0 \rightarrow J_1 \rightarrow 2 \rightarrow 0$  transition is, in Satchler's notation,

$$\begin{aligned}
 W(\theta_1, \theta_2, \phi) = & \sum (-)^{J_1 + j_2'} (2J_1 + 1)^2 \hat{j}_2 \hat{j}_2' \hat{\mu} \hat{\nu} C \left( J_1 J_1 \mu; \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) \times \\
 & \times C \left( j_2 j_2' \nu; \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) C(22 \lambda; 1 - 1) C(\mu \nu \lambda; 0 0) \times \\
 & \times X(J_1 J_1 \mu; j_2 j_2' \nu; 22 \lambda) \times [T_{l_1} T_{l_2}' / \sum_{j_l} T_{l_l}] S(\mu \nu \lambda), \quad (1)
 \end{aligned}$$

summed over  $J_1, j_2, j_2', \mu, \nu, \lambda$ , with

$$S(\mu \nu \lambda) = \frac{S_{\mu \nu \lambda}(\theta_1, \theta_2, \phi)}{\widehat{\mu} \widehat{\nu} C(\mu \nu \lambda; 0 \ 0)} \quad (2)$$

and the abbreviation  $\widehat{k} \equiv (2k + 1)^{1/2}$ .

This reduces to the equation quoted by SEWARD<sup>5)</sup> on the right-hand side of his p. 524, with  $\Theta_{abc} \equiv S_{\mu \nu \lambda}$ . This can be further simplified when  $\phi = 90^\circ$  and  $\phi = 0^\circ$  respectively.

(a) When  $\phi = 90^\circ$ , the  $\Theta$  terms in Seward's expression vanish, and the expansion reduces to the following:

$$(i) \quad \text{For } \theta_1 = 90^\circ, \quad \phi = 90^\circ,$$

$$\begin{aligned} W(\theta_2) = & \alpha(2.475) + \beta(0.75) + \gamma(6.65 + 0.75 \cos 2\theta_2) + \\ & + \delta(5.438 + 1.5 \cos 2\theta_2 - 0.937 \cos 4\theta_2) + \\ & + \varepsilon(7.738 - 0.270 \cos 2\theta_2 + 0.466 \cos 4\theta_2). \end{aligned} \quad (3)$$

$$(ii) \quad \text{For } \theta_2 = 90^\circ, \quad \phi = 90^\circ,$$

$$\begin{aligned} W(\theta_1) = & \alpha(2.475) + \beta(0.75) + \gamma(3.8 - 2.1 \cos 2\theta_1) + 3\delta + \\ & + \varepsilon(11.290 + 1.778 \cos 2\theta_1 + 3.112 \cos 4\theta_1), \end{aligned} \quad (4)$$

where

$$\begin{aligned} \alpha & \equiv \frac{T_0 T_2'}{T_0 + 2 T_2'}; & \beta & \equiv \frac{T_1 T_1'}{T_1 + T_1'}; & \gamma & \equiv \frac{T_1 T_1'}{T_1 + 2 T_1'}; \\ \delta & \equiv \frac{T_2 T_0'}{T_2 + T_0' + 2 T_2'}; & \varepsilon & \equiv \frac{T_2 T_2'}{T_2 + T_0' + 2 T_2'}. \end{aligned} \quad (5)$$

For  $\phi' - \gamma$  correlation, using Preskitt penetrabilities (Table), equations (3) and (4) become, on normalising the first term to unity, respectively,

$$W(\theta_\gamma) = 1 + 0.17290 \cos 2\theta_\gamma - 0.07699 \cos 4\theta_\gamma, \quad (6)$$

$$W(\theta_{\phi'}) = 1 - 0.10833 \cos 2\theta_{\phi'} + 0.05328 \cos 4\theta_{\phi'}. \quad (7)$$

For  $n' - \gamma$  correlation, using Beyster penetrabilities (Table), the corresponding equations are

$$W(\theta_\gamma) = 1 + 0.12183 \cos 2\theta_\gamma - 0.05348 \cos 4\theta_\gamma, \quad (8)$$

$$W(\theta_{n'}) = 1 - 0.00248 \cos 2\theta_{n'} - 0.11611 \cos 4\theta_{n'}. \quad (9)$$

It is interesting to note in passing that these CN expressions can be re-written in a form similar to the  $\gamma$ -distribution calculated on the basis of distorted wave DI theory<sup>17)</sup> with spin-flip,

$$W(\theta_\gamma) \sim A + B \sin^2 2(\theta_\gamma - \theta') + C \sin^2(\theta_\gamma - \theta'') \quad (10)$$

on setting  $\theta' = \theta'' = 0$ . However, equation (10) holds for the  $\gamma$ -ray emergent *in* the scattering plane ( $\phi = 0^\circ, 180^\circ$ ), whereas equations (6) to (9) refer to a  $\gamma$ -counter setting *perpendicular* to the scattering plane.

(b) When  $\phi = 0^\circ$ , the  $\Theta$  terms are non-zero; they can be expressed in terms of the parameters  $x = \cos \theta_1$ ,  $y = \cos \theta_2$ ,  $z = xy [(1-x^2)(1-y^2)]^{1/2}$ . The resulting correlation function then reduces to a form suitable for electronic computation:

$$\begin{aligned} W(x, y) = & x^4 y^4 (78.015 \alpha - 18.346 \epsilon) + x^4 y^2 (-78.015 \alpha + 28.927 \epsilon) + \\ & + x^2 y^4 (-78.015 \alpha + 12.017 \gamma + 12.263 \epsilon) + x^4 (9.752 \alpha - 25.058 \epsilon) + \\ & + y^4 (9.752 \alpha - 6.008 \gamma - 7.499 \delta + 3.586 \epsilon) + \\ & + x^2 y^2 (82.964 \alpha + 1.5 \beta - 15.013 \gamma - 21.598 \epsilon) + \\ & + x^2 (-12.227 \alpha - 0.75 \beta + 0.00165 \gamma + 24.88 \epsilon) + \\ & + y^2 (-12.227 \alpha - 0.75 \beta + 10.508 \gamma + 10.499 \delta - 0.379 \epsilon) + \\ & + (4.95 \alpha + 1.5 \beta + 1.498 \gamma + 3 \delta + 4.644 \epsilon) + \\ & + x^2 y^2 z (78.015 \alpha - 19.899 \epsilon) + x^2 z (-39.0075 \alpha + 22.082 \epsilon) + \\ & + y^2 z (-39.0075 \alpha + 12.017 \gamma + 5.418 \epsilon) + \\ & + z (24.453 \alpha + 1.5 \beta - 9.005 \gamma - 18.739 \epsilon). \end{aligned} \quad (11)$$

(c) When  $\phi = 180^\circ$ , the correlation function is identical with (11) except that  $z$  changes sign throughout. The following symmetries prevail:

$$\begin{aligned} W(\theta_1, \theta_2, 0) &= W(\pi - \theta_1, \pi - \theta_2, 0) = W(\theta_1, \pi - \theta_2, \pi) = W(\pi - \theta_1, \theta_2, \pi); \\ W(\theta_1, \theta_2, \pi) &= W(\pi - \theta_1, \pi - \theta_2, \pi) = W(\theta_1, \pi - \theta_2, 0) = W(\pi - \theta_1, \theta_2, 0). \end{aligned}$$

## Appendix B

### *Linear Polarisation of a 0.845 MeV Pure E2 $\gamma$ -Ray from $Fe^{56}(p, p' \gamma)$ or $(n, n' \gamma)$ for $\phi = 90^\circ$*

The treatment of FAGG and HANNA<sup>18</sup>) can be applied to the distributions (6) and (8). These are both of the form

$$W(\theta_\gamma) = 1 + K_1 \cos 2\theta_\gamma + K_2 \cos 4\theta_\gamma, \quad (12)$$

which can be expressed as a binomial in  $\cos^2 \theta_\gamma$ , whence on reference to Table III(b), p. 714 of FAGG and HANNA, one obtains the result

$$P \cdot W(\theta_\gamma) = [1 - K_1 + K_2]^{-1} [2K_1 - (2K_1 + 8K_2) \cos^2 \theta_\gamma + 8K_2 \cos^4 \theta_\gamma]. \quad (13)$$

From this, the linear polarisation  $P$  of the de-excitation  $\gamma$ -ray can readily be obtained, and can be shown to be maximal at  $\theta_\gamma = 90^\circ$ .

### *References*

- <sup>1)</sup> S. PRÊTRE, H. R. BRUGGER and M. P. STEIGER, *Helv. Phys. Acta* **33**, 583 (1960).
- <sup>2)</sup> R. SHERR and W. F. HORNYAK, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1**, 197 (1956).  
T. H. BRAID, J. L. YNTEMA and B. ZEIDMAN, *Bull. Am. Phys. Soc.* **6**, 37 (1961).  
G. DECONNINCK and A. MARTEGANI, *Nucl. Phys.* **21**, 33 (1960).  
H. J. HAUSMAN, G. F. DELL and H. F. BOWSHER, *Phys. Rev.* **118**, 1237 (1960).  
H. YOSHIKI, *Phys. Rev.* **117**, 773 (1960).
- <sup>3)</sup> C. A. PRESKITT and W. P. ALFORD, *Phys. Rev.* **115**, 389 (1959).
- <sup>4)</sup> J. P. MARTIN, K. S. QUISENBERRY and C. A. LOW, Jr., *Phys. Rev.* **120**, 492 (1960).
- <sup>5)</sup> F. D. SEWARD, *Phys. Rev.* **114**, 514 (1959).
- <sup>6)</sup> H. R. BRUGGER, T. NIEWODNICZANSKI and M. P. STEIGER, *Helv. Phys. Acta* **33**, 576 (1960).
- <sup>7)</sup> B. GOBBI and R. E. PIXLEY, *Helv. Phys. Acta*, in press (previous communication).
- <sup>8)</sup> H. R. BRUGGER, T. NIEWODNICZANSKI and M. P. STEIGER, *Helv. Phys. Acta*, in press.
- <sup>9)</sup> D. M. VAN PATTTER and R. W. JACKIW, *Proc. Int. Conf. Nuclear Structure*, Kingston 1960, p. 244.  
D. M. VAN PATTTER, *Bull. Am. Phys. Soc.* **6**, 47 (1961).
- <sup>10)</sup> G. R. SATCHLER, *Phys. Rev.* **94**, 1304 (1954); **104**, 1198 (1956).
- <sup>11)</sup> L. C. BIEDENHARN and M. E. ROSE, *Revs. Mod. Phys.* **25**, 729 (1953).
- <sup>12)</sup> R. F. PEIERLS, *Proc. Int. Conf. Nuclear Optical Model*, Florida 1959, p. 95.
- <sup>13)</sup> J. M. B. LANG and K. J. LECOUEUR, *Proc. Phys. Soc. A* **67**, 586 (1954).
- <sup>14)</sup> R. G. SCHRANDT, J. R. BEYSTER, M. WALT and E. W. SALMI, *Los Alamos Report LA-2099* (1957).
- <sup>15)</sup> J. S. NODVIK and D. S. SAXON, *Phys. Rev.* **117**, 1539 (1960).
- <sup>16)</sup> G. R. SATCHLER, *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 1037 (1955).
- <sup>17)</sup> C. A. LEVINSON and M. K. BANERJEE, *Ann. Phys. (N. Y.)* **2**, 471 (1957); **2**, 499 (1957); **3**, 67 (1958).
- <sup>18)</sup> L. W. FAGG and S. S. HANNA, *Revs. Mod. Phys.* **31**, 711 (1959).
- <sup>19)</sup> A. E. LITHERLAND and H. E. GOVE, *Canad. J. Phys.* **39**, 471 (1961).

## **Messung der Polarisation der Photoneutronen am Be<sup>9</sup>**

von J. LANG, R. MÜLLER und W. WÖFLI  
(Laboratorium für Kernphysik, ETH, Zürich)

In verschiedenen theoretischen Arbeiten wird darauf hingewiesen, dass die beim Kernphotoeffekt emittierten Nukleonen polarisiert sein könnten<sup>1-5</sup>).

Wir haben mit einer ca. 500 Curie NaF-Quelle ( $E_\gamma = 2,753$  MeV) versucht diese Polarisation am Be<sup>9</sup> nachzuweisen. Die ganze Messanordnung



ist auf dem Bassin des Reaktors «Saphir» aufgebaut, so dass die Quelle direkt von unten in die massive Bleiabschirmung gezogen werden kann. Die in einem dünnen Be-Scheibentarget erzeugten Photoneutronen werden an einem rotierenden Hohlzylinder gestreut. Die Links-Rechts-Asymmetrie wird mit einem Long-Counter gemessen. Als Analysator verwenden wir Sauerstoff, und zwar flüssig sowie in fester Form als  $\text{SiO}_2$ .

Die Theorie<sup>3)</sup> liefert auf Grund des Modells von GUTH und MULLIN<sup>6)</sup> folgenden Polarisationsverlauf in Funktion des Reaktionswinkels  $\theta$ .

$$P = \frac{a \sin 2\theta}{b + c \cos 2\theta}.$$

Die Grösse der Konstanten hängt dabei von den Streuphasen der verschiedenen möglichen Dipolübergänge ab. Für unsere Gammaenergie wird für  $\theta = 40^\circ$  ein optimaler Wert von ca. 38% erwartet.

Alle bisher unter diesem Winkel durchgeführten Messungen lassen dagegen erkennen, dass der Polarisationsgrad der Photoneutronen wesentlich kleiner zu sein scheint. Zur Abklärung dieser Unstimmigkeit sind weitere Messungen vorgesehen.

Eine ausführliche Arbeit erscheint später in der HPA.

#### *Literatur*

- <sup>1)</sup> W. CZYŻ und J. SAWICKI, *Physica* 22, 1182 (1956).
- <sup>2)</sup> L. N. ROSENTZWEIG, *Physica* 22, 1182 (1956).
- <sup>3)</sup> W. CZYŻ und J. SAWICKI, *Nuovo Cimento* 3, 864 (1956); 5, 45 (1957).  
*Phys. Rev.* 170, 900 (1958).
- <sup>4)</sup> J. J. SWART, W. CZYŻ und J. SAWICKI, *Phys. Rev. Letters* 2, 51 (1959).
- <sup>5)</sup> N. C. FRANCIS, D. T. GOLDMANN und E. GUTH, *Phys. Rev.* 120, 2175 (1960).
- <sup>6)</sup> E. GUTH und C. MULLIN, *Phys. Rev.* 76, 234 (1949).

### **Messung der Arbeit pro Ionenpaar in Stickstoff für Protonen und Heliumteilchen im Energiegebiet unterhalb 1 MeV**

VON L. SCHALLER, P. HUBER und E. BAUMGARTNER  
(Physikalische Anstalt der Universität Basel)

Die mittlere Arbeit pro Ionenpaar  $w$  ist bei Kenntnis der Energie  $E$  des einfallenden Teilchens und der Anzahl  $N$  der im Kammergas pro Teilchen erzeugten Ionenpaare durch  $w = E/N$  bestimmt. In unserer Anordnung werden die in einer Hochfrequenz-Ionenquelle erzeugten Ionen mit

Hilfe eines 1-MV-Kaskadengenerators auf die gewünschte Endenergie beschleunigt und dann magnetisch separiert. Der so gewonnene reine Protonen-, resp.  $\text{He}^+$ -Strom trifft nach Durchtritt durch ein enges Blendsystem auf einen Faradaykäfig, in dem der Strom  $I_1$  der einfallenden Teilchen gemessen wird. Wird der Faradaykäfig ausgeschwenkt, so fallen die Ionen auf eine Nickelfolie der Dicke  $0,4\text{--}0,8\ \mu$ , welche im Mittel 20% der Protonen-, und 50% der  $\text{He}$ -Ionen-Energie verschluckt. Die vakuumdichte Folie lässt die Teilchen direkt in das homogene Kammerfeld einer Ionisationskammer eintreten. Die Kammergeometrie ist so gewählt, dass die Teilchenspur parallel der Feldrichtung verläuft. Ohne Gasfüllung muss in der Ionisationskammer derselbe Strom wie im Faradaykäfig gemessen werden. Dies wurde experimentell überprüft und auf 1% genau bestätigt gefunden.

Die durch die Dicke der Folie bedingte beträchtliche Energieverminderung der einfallenden Teilchen erfordert eine genaue Kenntnis dieses Energieverlustes. Im Fall der Protonen gelingt dies durch Messung der Energieverschiebung der Gamma-Resonanzen der  $\text{Li}(p, \gamma)$ -, resp.  $F(p, \gamma)$ -Reaktionen. Im Fall der  $\text{He}^+$ -Teilchen wurde die Energieverminderung in der Nickelfolie einerseits mit Hilfe der  $(dE/dx)$ -Kurve für  $\alpha$ -Teilchen<sup>1)</sup>, andererseits mit Hilfe der Reichweiteverschiebung eines Po- $\alpha$ -Präparates bestimmt.

Die in der gasgefüllten Ionisationskammer von den einfallenden Teilchen erzeugten Ladungen werden durch Anlegen eines Feldes  $E_K$  von einigen kV/cm gesammelt und als Strom  $I_2$  gemessen. Infolge der hohen Stromdichte der einfallenden Teilchen und der gewählten Geometrie (Kammerfeld parallel Teilchenspur) treten hohe Sättigungsdefizite auf. Es braucht daher relativ hohe  $E_K/p$ -Werte, um auf wenige Prozent an die Sättigung heranzukommen. Hierbei ist  $p$  der Gasdruck in der Kammer. Die Sättigungskurve  $I = I_2/I_1 = f(v)$ , wo  $v$  die von  $E_K/p$  abhängige Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in  $N_2$  bedeutet<sup>2)</sup>, kann durch ein  $1/I = a/v^n + b$  Gesetz mit dem Exponenten  $n \sim 4$  approximiert werden.

Die Arbeit pro Ionenpaar wurde für Protonen im Energiebereich von 200–900 keV in 100-kV-Schritten gemessen. Sie erweist sich innerhalb 1% als energieunabhängig. Der Mittelwert aller 7 Messpunkte beträgt 37,0 eV/Ionenpaar und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den bei höheren Energien für Protonen gemessenen  $w$ -Werten in  $N_2$  überein.

Wesentlich andere Ergebnisse sind für  $\text{He}$ -Teilchen zu erwarten, ist doch im betrachteten Energieintervall die effektive Kernladung eines  $\text{He}$ -Teilchens beträchtlich kleiner als 2. In der Tat zeigen die von JESSE *et al.*<sup>3)</sup> erfolgten Messungen von  $w_\alpha$  in  $N_2$  bei der kleinsten noch untersuchten Energie von 1 MeV eine Erhöhung von  $w_\alpha$  gegenüber der Po- $\alpha$ -Energie um 5%. Die bis jetzt ausgewerteten Ergebnisse unserer Arbeit

liefern im betrachteten Energiegebiet von 250–650 keV in Stickstoff  $w_\alpha$ -Werte, die etwas über 40 eV/Ionenpaar liegen, wobei der mittlere Fehler 2–3 eV/Ionenpaar beträgt.

#### *Literatur*

<sup>1)</sup> PORAT, *Proc. Roy. Soc. A* 252, 394 (1959).

<sup>2)</sup> NIELSEN, *Phys. Rev.* 50, 951 (1936).

<sup>3)</sup> JESSE, *Phys. Rev.* 122, 1195 (1961).

### **Inelastische Streuung von 14,7 MeV Neutronen an $U^{238}$**

VON P. HUBER, Z. LEWANDOWSKI, R. PLATTNER, C. POPPELBAUM  
und R. WAGNER  
(Physikalische Anstalt der Universität Basel)

Im Rahmen unserer Untersuchung des Verlaufs der Kerntemperatur in der Umgebung der magischen Neutronenzahl 126 wurde das schon früher angeschnittene Problem des Kerns  $U^{238}$  wieder aufgegriffen<sup>1)</sup>. Es zeigte sich, dass eine Analyse des Spektrums zur Bestimmung der Kerntemperatur nur bei Berücksichtigung der Fission-Neutronen möglich ist. Die Messung des Neutronenspektrums erfolgte mit der Flugzeitmethode. Eine Beschreibung der verwendeten Apparatur wurde bereits veröffentlicht<sup>2) 3) 4)</sup>. Es handelt sich dabei um den gepulsten und durch Laufzeit-Modulation komprimierten Deuteronenstrahl eines Duo-Plasmatrons in Verbindung mit einem amplitudenkorrigierten Zeitanalysator im Nanosekunden-Bereich.

Beim Beschuss von  $U^{238}$  mit 14,7-MeV-Neutronen beträgt der Wirkungsquerschnitt für die Bildung des Zwischenkernes  $U^{239*}$  2,9 barn<sup>5)</sup>. Der Zerfall dieses Compoundzustandes mit der Anregungsenergie von 19,4 MeV erfolgt hauptsächlich durch Spaltung und Neutronenemission. Die Wirkungsquerschnitte für den Einfang ( $n, \gamma$ ) und die ( $n, \alpha$ )-Reaktion betragen nur wenige mb und sind hier zu vernachlässigen<sup>6) 7)</sup>.

Bei der Emission eines Neutrons entsteht der Targetkern  $U^{238}$  mit einer mittleren Anregungsenergie von 14 MeV, dem zum Zerfall wiederum mehrere Ausgangskanäle zur Verfügung stehen. In der Tabelle sind die für 14,7-MeV-Neutronen möglichen Reaktionen mit  $U^{238}$  mit den entsprechenden Querschnitten aufgeführt.

Das totale inelastische Neutronenspektrum wird sich demnach aus dem Anteil der Spaltungsneutronen aus den Fissionfragmenten und aus dem sogenannten «Verdampfungs-Spektrum» zusammensetzen. Dabei verstehen wir unter den Verdampfungs-Neutronen die «prefission»-Neu-

tronen aus den Reaktionen  $(n, n f)$  und  $(n, 2 n f)$  sowie Neutronen aus den Reaktionen  $(n, n')$ ,  $(n, 2 n)$  und  $(n, 3 n)$ .

Tabelle

Reaktions-Typ	Querschnitt (barn)	Literatur
$(n, f)$	$\sigma_1 = 0,55$	8)
$(n, n f)$	$\sigma_2 = 0,45$	8)
$(n, 2 n f)$	$\sigma_3 = 0,25$	9)
$(n, n')$	$\sigma_4 = 0,15$	10)
$(n, 2 n)$	$\sigma_5 = 0,65$	11)
$(n, 3 n)$	$\sigma_6 = 0,85^*)$	
Total inelastisch $\sigma_{\text{inel}} = 2,9$		8)
*) Berechnet aus: $\sigma_{\text{inel}} - \sigma_f - \sigma(n, n') - \sigma(n, 2 n)$ , wobei $\sigma_f$ den totalen Spaltungsquerschnitt bei 14,7 MeV bedeutet.		

Das Fissionspektrum lässt sich nach TERREL<sup>12)</sup> durch die Verteilung:

$$f(E) dE = 2 \Theta^{-3/2} \pi^{-1/2} E^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{\Theta}\right) dE$$

sehr gut approximieren. Dabei bedeutet  $\Theta$  eine fiktive Temperatur, die mit der mittleren Energie  $E$  des Spaltungs-Spektrums durch die Relation

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \Theta = 0,78 + 0,624 \{N_f(E^*) + 1\}^{1/2}$$

verknüpft ist. Die Anzahl der Neutronen pro Spaltung  $N_f(E^*)$  liefert die Parameter  $\Theta_1, \Theta_2$  und  $\Theta_3$  entsprechend den Anregungsenergien von  $\text{U}^{239*}$ ,  $\text{U}^{238*}$  und  $\text{U}^{237*}$ . Damit ergibt sich das Fissionspektrum  $F(E)$  als Summe von drei Verteilungen mit den Gewichten

$$g_v = N_{fv} \sigma_v \quad v = 1, 2, 3$$

zu

$$F(E) dE = 2 \pi^{-1/2} \sum_{v=1}^3 \left\{ g_v \Theta_v^{-3/2} E^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{\Theta_v}\right) \right\} dE.$$

Um das Verdampfungsspektrum  $D(E)$  zu ermitteln, wurde von dem auf Ansprechwahrscheinlichkeit korrigierten, gemessenen Neutronen-Spektrum der Spaltungsanteil subtrahiert (Fig. 1).

Zur Bestimmung der Kerntemperatur des  $U^{238}$  bei der Anregungs-Energie von 14 MeV wurde versucht, die experimentelle Verteilung  $D_K(E)$  nach der Theorie von LE COUTEUR<sup>13)</sup> zu analysieren.

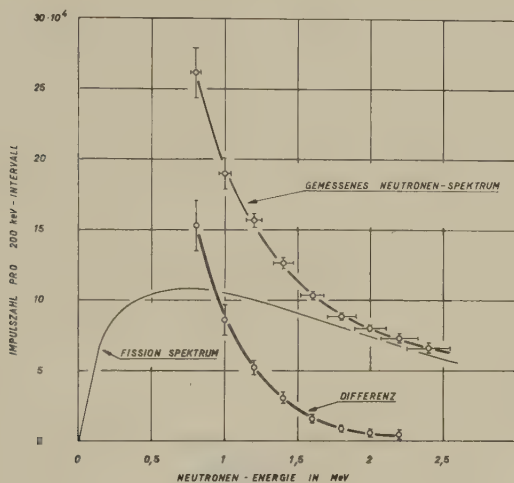


Fig. 1

Ermittlung des Verdampfungsanteils aus gemessenem Neutronenspektrum und Fissionverteilung.

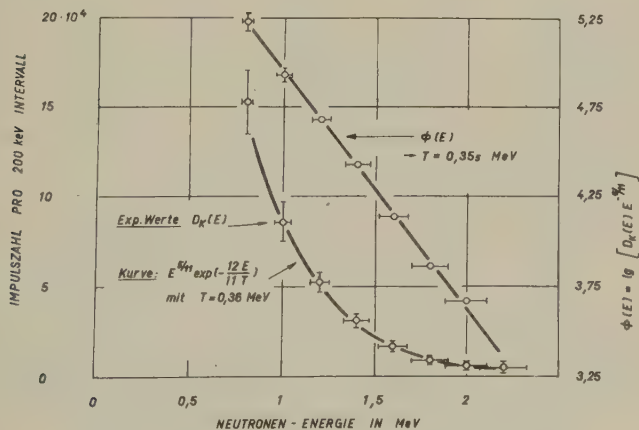


Fig. 2

Aus der Analyse des Differenzspektrums nach der Theorie von LE COUTEUR ergibt sich eine Gerade, deren Anstieg die Kerntemperatur bestimmt.

Man erwartet eine Verteilung von der Form

$$D(E) dE = \text{const.} \cdot E^{5/11} \exp\left(-\frac{12}{11} \frac{E}{T}\right) dE,$$

wobei  $T$  die Kerntemperatur des  $\text{U}^{238}$  bedeutet. Die Darstellung der Funktion

$$\phi(E) = \lg \{D_K(E) E^{-5/11}\} = \text{const.} - \frac{12}{11} \left(\frac{1}{T}\right) E$$

müsste demnach in Abhängigkeit von der Neutronenenergie  $E$  eine Gerade ergeben. Figur 2 zeigt, dass dies für die experimentellen Werte  $D_K(E)$  gut erfüllt ist.

Die daraus berechnete Kerntemperatur  $T = 0,36 \pm 0,02$  MeV erweist sich um einen Faktor 3 kleiner als die entsprechenden Werte für  $\text{Pb}^{208}$  <sup>1)</sup> und  $\text{Bi}^{209}$  <sup>14)</sup>, was auf einen ausgeprägten Effekt der magischen Neutronenzahl 126 hinweist.

#### Literatur

- 1) P. NIKLAUS, P. HUBER, R. WAGNER, *Helv. Phys. Acta* **34**, 520 (1961).
- 2) R. WAGNER, P. HUBER, Z. LEWANDOWSKI, *Helv. Phys. Acta* **34**, 440 (1961).
- 3) R. WAGNER, P. HUBER, R. PLATTNER, C. POPPELBAUM, *Helv. Phys. Acta* **34**, 436 (1961).
- 4) P. HUBER, Z. LEWANDOWSKI, R. PLATTNER, C. POPPELBAUM, R. WAGNER, *Nucl. Instr. and Meth.*, erscheint demnächst.
- 5) P. P. LEBEDEV *et al.*, *Atomnaya Energ.* **5**, 522 (1958).
- 6) J. L. PERKIN, L. P. O'CONNOR, R. F. COLEMAN, *Proc. Phys. Soc.* **72 A**, 505 (1958).
- 7) R. F. COLEMAN, B. E. HAWKER, L. P. O'CONNOR, J. L. PERKIN, *Proc. Phys. Soc.* **73 A**, 215 (1959).
- 8) G. C. HANNA and R. L. CLARKE, *Can. J. Phys.* **39**, 967 (1961).
- 9) R. J. HUGHES and R. B. SCHWARTZ, *B.N.L.* 325, 2nd ed.
- 10) R. L. CLARKE, *Can. J. Phys.* **39**, 957 (1961).
- 11) J. D. KNIGHT, R. K. SMITH, B. WARREN, *Phys. Rev.* **112**, 259 (1958).
- 12) J. TERREL, *Phys. Rev.* **113**, 527 (1959).
- 13) K. J. LE COUTEUR, *Proc. Phys. Soc.* **65 A**, 718 (1952).
- 14) L. ROSEN and L. STEWART, *Phys. Rev.* **107**, 824 (1957).

### La réaction $\text{Ca}^{40}(n, p)\text{K}^{40}$ avec des neutrons de 6 MeV

par S. URECH, E. JEANNET, J. ROSSEL

(Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel)

Un article paraîtra prochainement dans H.P.A.



**Absolutbestimmung des Schwellenwertes der Reaktion** **$F^{19}(p, n)Ne^{19}$  bei 4,2 MeV**

von A. RYTZ, H. WINKLER, F. ZAMBONI\*) und W. ZYCH\*\*)

(Physik-Institut der Universität Zürich)

Wir haben nach einer schon von BUMILLER, STAUB und WEAVER<sup>1)</sup> verwendeten Methode die Energie des Schwellenwertes der Reaktion  $F^{19}(p, n)Ne^{19}$  bei 4,2 MeV durch Ablenkung um  $180^\circ$  in einem homogenen Magnetfeld absolut bestimmt. Wegen seiner verhältnismässig hohen Energie ist dieser Schwellenwert mit absoluten elektrostatischen Ablenkern nur schwer zu erreichen.

Der hier verwendete Ablenkmagnet für die Absolutbestimmung von Partikelenergien ist von WINKLER und ZYCH<sup>2)</sup> beschrieben worden. Die Protonenbahnen wurden im homogenen Magnetfeld durch Spaltblenden von je 0,11 mm bei  $0^\circ$  und  $180^\circ$  und von ca. 0,3 mm bei  $90^\circ$  festgelegt. Der Abstand der beiden erstgenannten Spalte wurde durch einen Molybdänstab von 10 mm Durchmesser fixiert und vor und nach den Messungen im Eidgenössischen Amt für Mass und Gewicht auf einem Komparator mit einem Normalmeter verglichen. Das Magnetfeld wurde vor und nach der Aufnahme der Ausbeutekurve entlang der Protonenbahn mit magnetischen Kernresonanzsignalen punktweise gemessen. Der für die Berechnung der Ablenkung erforderliche Mittelwert des Feldes wurde aus diesen Messungen mit Hilfe der bekannten Korrektur 1. Näherung nach HARTREE gewonnen.

Als Target verwendeten wir auf Gold aufgedampftes  $AlF_3$  in mindestens 50 keV dicker Schicht.  $CaF_2$  als Targetmaterial gab einen viel zu hohen Neutronen-Untergrund vom Calcium. Der Targetraum wurde mit einer Hg-Diffusionspumpe auf besser als  $2 \times 10^{-6}$  mm Hg evakuiert. Der Targetstrom wurde durch einen Integrator gemessen und betrug ca.  $4 \times 10^{-2} \mu A$ . Unmittelbar hinter dem targetseitigen Ende des Magneten vergrösserte eine Ablenkung des Protonenstrahles durch ein elektrisches Wechselfeld von 50 Hz die vom Strahl getroffene Targetfläche um ein Mehrfaches. Dadurch wurden die Gefahren der Aufladung und Verschmutzung des Targets stark herabgesetzt.

Als Detektor diente ein 1 mm dicker scheibenförmiger Borplastic-Szintillationszähler von 75 mm Durchmesser (5 Gew.-%  $B^{10}$ , Nuclear Enterprises Ltd., Typ Ne 401). Dieser befand sich 18 mm hinter dem Target und spannte an diesem einen Winkel von ca.  $130^\circ$  auf. Unmittelbar vor dem Detektor befand sich eine 8 mm dicke Plexiglasscheibe von

\*) Borsista del C.N.R. (Milano).

\*\*) Fellow of the Ford Foundation, beurlaubt vom Institut für Kernforschung, PAN, Warschau.

80 mm Durchmesser als Moderator. Die Energie der Neutronen beträgt an der Schwelle 10,6 keV. Bei einer Protonenenergie von 10 keV oberhalb der Schwelle ist der maximale Emissionswinkel der Neutronen gerade so gross wie der vom Detektor erfasste Winkel. Es wurde jedoch bis 15 keV oberhalb der Schwelle gemessen. An dieser Stelle liegt die Energie der Neutronen zwischen 0,2 keV und 50 keV. Man kann zeigen, dass unter gewissen Voraussetzungen die Ausbeute einer  $(p, n)$ -Reaktion an dickem Target in der Nähe des Schwellenwertes proportional der Potenz  $3/2$  der um den Schwellenwert verminderten Protonenenergie ansteigt. Wir haben deshalb den Schwellenwert aus der mit  $2/3$  potenzierten Ausbeutekurve der Neutronen extrapoliert, obwohl im vorliegenden Falle (z. B. beim Detektor) nicht alle Voraussetzungen für die Richtigkeit der genannten Extrapolation erfüllt sind. Der weiter unten angegebene Fehler enthält keinen Beitrag für die Unsicherheit über das einzuschlagende Extrapolationsverfahren. Bei Benutzung des hier angegebenen Wertes als Eichpunkt für Beschleuniger tritt jedoch ein solcher Fehler kaum auf.

Figur 1 zeigt die beiden aufgenommenen Ausbeutekurven. Die Geraden sind das Ergebnis von Ausgleichsrechnungen unter Verwendung sämtlicher Messpunkte. Ihre Schnittpunkte mit dem Untergrund ergeben den Schwellenwert. Nach Bildung des arithmetischen Mittels der zwei Messungen und Anbringen der Hartree-Korrektur berechnet sich die Schwellenenergie (siehe z. B.<sup>1)</sup>) zu  $E_s = (4234,7 \pm 1,0)$  keV. Der Fehler setzt sich aus folgenden absoluten, in Frequenz ausgedrückten Anteilen zusammen:

Unsicherheit der extrapolierten Frequenz . . . . .	$\pm 2,0$ kHz
Asymmetrie der im Idealfall dreieckförmigen Energieverteilung der Protonen hinter dem Ausgangsspalt . . . .	$\pm 1,5$ kHz
Unsicherheit der Hartree-Korrektur . . . . .	$\pm 0,6$ kHz
Unsicherheit der feldbestimmenden Frequenz . . . . .	$\pm 0,2$ kHz
Unsicherheit im Spaltabstand . . . . .	$\pm 0,7$ kHz
Fehler der in der Berechnung benutzten Konstanten . . .	$\pm 0,4$ kHz

Diese Fehler sind voneinander unabhängig und addieren sich quadratisch, ausgedrückt in Energie, zum oben genannten Wert.

Für die  $F^{19}(p, n)$ -Schwellenenergie sind mehrere Relativmessungen bekannt:

KINGTON <i>et al.</i> <sup>3)</sup> :	4240 $\pm 8$ keV (relativ zu verschiedenen Eichenergien)
MARION <i>et al.</i> <sup>4)</sup> :	4235 $\pm 5$ keV (relativ zu $Li^7(p, n)$ )
BROMLEY <i>et al.</i> <sup>5)</sup> :	4227,4 $\pm 6$ keV (relativ zu $Li^7(p, n)$ )
FREEMAN und WEST <sup>6)</sup> :	4228,4 $\pm 5$ keV (relativ zu $C^{13}(p, n)$ und Messung der Neutronenenergie)

Die Übereinstimmung mit diesen Werten ist befriedigend.

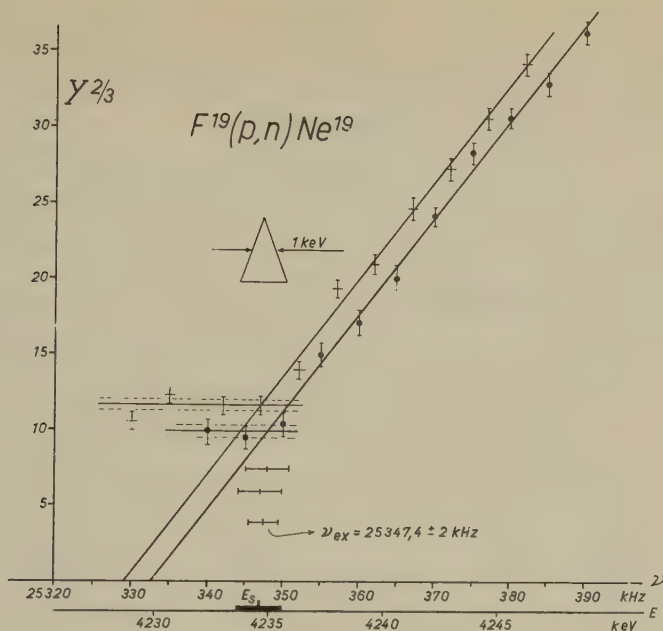


Fig. 1

Neutronenausbeute als Funktion der absolut gemessenen Protonenenergie. Dreieck: Theoretisch zu erwartende Energieverteilung der Protonen am Target.

Zum Schluss wurde noch untersucht, wie gut sich diese Reaktion für die Eichung des van-de-Graaff-Generators eignet. Zu diesem Zweck wurde das Feld des gewöhnlich benutzten  $90^\circ$ -Ablenkmagneten wie üblich an einer Stelle mit einer Kerninduktionsprobe gemessen. Der Strahl war auf den Ausgangsspalt dieses Magneten fokussiert. Die Spannung des van-de-Graaff-Generators wurde in der üblichen Weise von diesem ca. 1 mm breiten Ausgangsspalt her stabilisiert. 2,5 m hinter dem Spalt befand sich das mindestens 100 keV dicke Target aus  $AlF_3$  und dahinter die vorher beschriebene Detektoranordnung. Der einzige Moderator in der Nähe des Borplastic-Szintillationszählers war die erwähnte Plexiglas-scheibe. Der mittlere Strom am Target betrug  $0,7 \mu A$ . Figur 2 zeigt die aufgenommene Ausbeutekurve, die zweimal unmittelbar hintereinander überstrichen wurde. Jeder Messpunkt entspricht einer Messzeit von zwei Minuten. Der Untergrund ist hier viel kleiner als bei der Absolutmessung, da Target und Detektor viel weiter vom Ausgangsspalt, der zudem vergoldet war, entfernt waren. Es lässt sich nicht entscheiden, ob die Ausbeute zur Potenz  $2/3$  oder 1 aufgetragen werden soll. Der Unterschied in den beiden Extrapolationen (siehe Fig. 2) beträgt jedoch nur 1,5 keV und wird noch kleiner, wenn weniger als 20 keV über den Schwellenwert ge-

messen wird. Wie man sieht, ist die Reaktion gut geeignet als Eichpunkt bei höheren Energien, insbesondere auch für Tandem-Beschleuniger, die für eine Eichung mit dem Molekularstrahl und der Reaktion  $\text{Li}^7(p, n)$  eine besondere Ionenquelle benötigen würden.

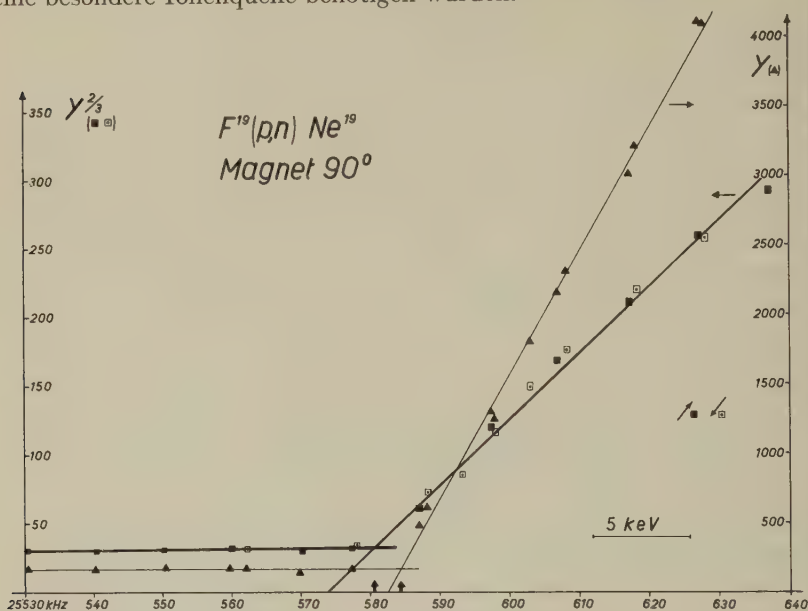


Fig. 2

Energieeichung des  $90^\circ$ -Ablenkmagneten. Die Messpunkte sind für zwei Extrapolationsverfahren aufgetragen. Die Pfeile auf der Abszisse (Frequenz bzw. Magnetfeld) zeigen die beiden entsprechenden Eichwerte. Die Grösse der Messpunkte zu  $Y^{2/3}$  zeigt horizontal den Frequenzfehler, vertikal den statistischen Fehler der Neutronenzählung.

Wir danken Herrn Prof. H. STAUB für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und für Hilfe bei der Herstellung der Targets. Die Arbeit wurde ermöglicht durch grosszügige finanzielle Unterstützung der Kommission für Atomwissenschaft des Schweizerischen Nationalfonds.

#### Literatur

- 1) F. BUMILLER, H. STAUB und H. WEAVER, *Helv. Phys. Acta* **29**, 83 (1956).
- 2) H. WINKLER und W. ZYCH, *Helv. Phys. Acta* **34**, 449 (1961).
- 3) J. D. KINGTON, J. K. BAIR, H. O. COHN und H. B. WILLARD, *P.R.* **99**, 1393 (1955).
- 4) J. B. MARION, T. W. BONNER und C. F. COOK, *P.R.* **100**, 91 (1955).
- 5) D. A. BROMLEY, A. J. FERGUSON, H. E. GOVE, J. A. KUEHNER, A. E. LITHERLAND, E. ALMQVIST und R. BATCHELOR, *Can. J. Phys.* **37**, 1514 (1959).
- 6) J. M. FREEMAN und D. WEST, *Proc. Rutherford Jubilee Int. Conf. (Manchester) 1961*, erscheint demnächst.

# **Das Zerreißen von Flüssigkeiten bei negativem Druck durch ionisierende Teilchen**

von B. HAHN

(Physikalisches Institut der Universität, Fribourg)

## **Inelastic cross section in Cu, Cd, and Pb for 6, 11 and 18 GeV/c negative pions and for 24 GeV/c protons**

by R. N. PEACOCK, B. HAHN, E. HUGENTOBLE und F. STEINRISSER  
(Physikalisches Institut der Universität, Fribourg)

werden demnächst in *Nuovo Cimento* erscheinen.

## **Elastische Streuung von 24 BeV-Protonen an Wasserstoffkernen**

VON G. B. CVIJANOVICH, P. EGLI, V. GORGÉ, H. HOFER, W. KOCH,  
M. NIKOLIĆ, R. SCHNEEBERGER, H. WINZELER und M. ZULAUF  
(Physikalisches Institut der Universität Bern)

G. CZAPEK und G. KELLNER  
(Institut für Theoretische Physik, Wien)

Die folgenden Resultate basieren auf 480 elastischen Streuungen von Protonen der kinetischen Energie 24 BeV an Protonen in der Wasserstoff-Blasen-kammer einerseits und in der Emulsion andererseits. Erfasst sind Streuwinkel über 2 mrad. Die Arbeit ist noch nicht abgeschlossen, insbesondere ist die Statistik zu vergrössern. Die als elastisch bezeichneten Ereignisse mussten den folgenden drei kinematischen Tests genügen:

1. Komplanarität,
2.  $\text{tg } \vartheta_1^L \cdot \text{tg } \vartheta_2^L = 1 - \beta_{CM}^2$ ,
3. Impuls-Winkel-Beziehung des langsamen Protons

$$P_1^L = P_{\text{Primärproton}}^L \frac{\cos \vartheta_L^1}{1 + 1/2 (\gamma_{\text{Primärproton}}^L - 1) \sin^2 \vartheta_L^1} .$$

Von der CERN 30 cm Wasserstoff-Blasen-kammer wurden etwa 10000 Bilder auf Sterne mit zwei Sekundärspuren hin untersucht. Unter 699 gefundenen Sternen erfüllten schliesslich deren 320 die geforderten



kinematischen Bedingungen für Elastizität. Der cut-off Streuwinkel betrug 4 mrad, entsprechend einer projizierten Restreichweite des Rückstossprotons von 3,5 mm. Mit einem zweiten unabhängigen Scan haben wir den Scanverlust bestimmt und mit Hilfe eines Targetdiagramms (Fig. 1) auch den Verlust an Ereignissen mit sehr steilem Rückstossproton ermittelt. Letzterer beträgt einige Prozent und ist vernachlässigbar für  $\vartheta_2 > 12$  mrad. Die numerische Auswertung wurde mit einem Computer Bull Gamma 3 durchgeführt.

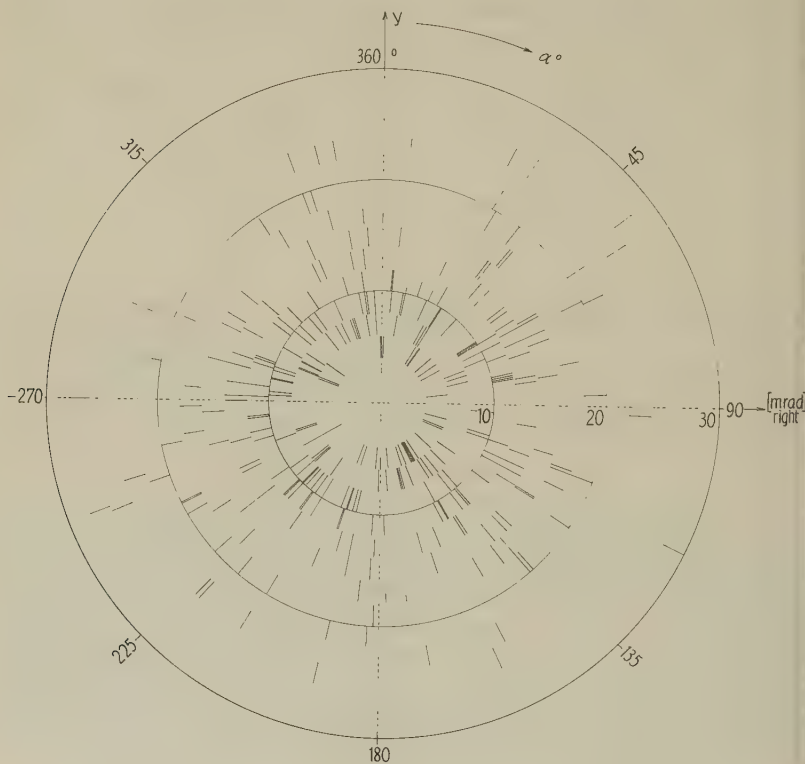


Fig. 1

Die übrigen 160 Ereignisse wurden in der Emulsion (Ilford G5) gefunden, welche senkrecht zur Plattenebene bestrahlt worden ist. Die Intensität betrug  $(1-2) \cdot 10^6$  Protonen  $\cdot \text{cm}^{-2}$ . Die Abhängigkeit des Scanverlustes vom Streuwinkel wurde noch nicht bestimmt. Wir haben hier Streuwinkel bis hinunter zu 2 mrad erfasst. Um den Anschluss an die Blaskammer-Resultate vornehmen zu können, haben wir vorläufig den



Scanverlust der Emulsionsdaten im Winkelbereich von 2 bis 10 mrad als konstant angenommen. Da die Rückstossprotonen dieser Ereignisse schwarze und genügend lange Spuren ( $R > 26 \mu$ ) erzeugen, dürfte diese Annahme nicht sehr falsch sein.

Figur 1 zeigt das Targetdiagramm der Blasenkammer-Ereignisse, beobachtet in Richtung des Primärstrahles. Dieses gibt keinen Hinweis auf eine links-rechts Asymmetrie, welche als Folge einer allfälligen Polarisation des Primärstrahles auftreten könnte.

Figur 2 zeigt die Winkelverteilung aller Ereignisse. Unter Berücksichtigung sämtlicher Korrekturen ergibt sich, dass 48% aller Sterne mit 2 Sekundärspuren elastische Streuungen mit  $\vartheta^L > 2$  mrad sind. Der Wirkungsquerschnitt für diese Ereignisse beträgt:

$$\sigma_{el.} (\vartheta^L > 2 \text{ mrad}) = (7,8 \pm 0,7) \text{ mb} .$$

In Figur 3 ist der differentielle Wirkungsquerschnitt aufgetragen. Der vom optischen Theorem für  $\vartheta^L = 0$  geforderte Wert scheint innerhalb der Fehlergrenzen gut verträglich mit unseren Messungen bei kleinen Winkeln, was einen grösseren Realteil in der Streuamplitude ausschliesst. Für den totalen Wirkungsquerschnitt wurde der Wert  $\sigma_T = 39,6 \text{ mb}$  verwendet.

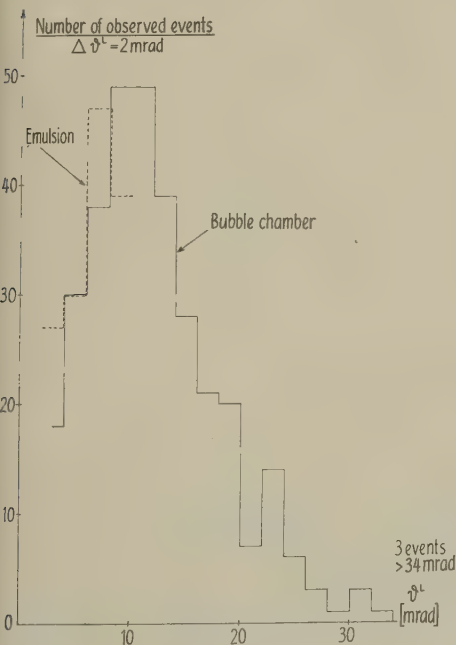


Fig. 2

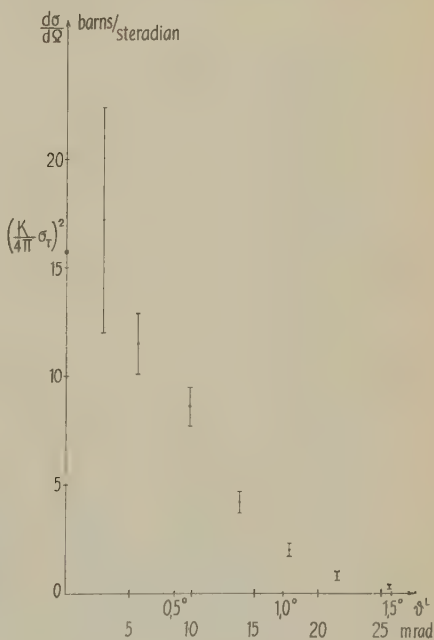


Fig. 3

In Figur 4 ist  $(1/K^2) \cdot (d\sigma/d\Omega)$  aufgetragen als Funktion der Impulsübertragung  $K \cdot \sin \vartheta_1^L$ . Diese Funktion sollte bei hohen Energien nicht mehr energieabhängig sein auf Grund einer einfachen Annahme über das asymptotische Verhalten der Streuamplitude (proportional der Energie und einer Funktion der Impulsübertragung allein). Unsere Daten sind gut verträglich mit denjenigen von CORK *et al.*, die bei Energien von 2 bis 6 BeV gemessen wurden. Bei grösseren Winkeln ist unsere Statistik zu klein, um den von COCCONI *et al.* gefundenen Abfall nachzuweisen. Ergänzend muss bemerkt werden, dass unsere Messungen nicht notwendigerweise mit denen von COCCONI übereinzustimmen brauchen, da dort bei konstantem Winkel die Energie variiert wurde, während wir bei konstanter Energie die Winkelverteilung aufgenommen haben.

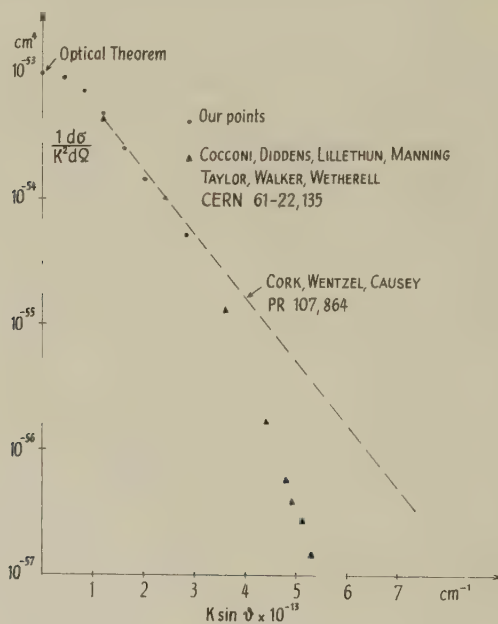


Fig. 4

# The Electrical Resistivity of Solid and Liquid Tri-Iodides of Antimony and Bismuth

by **Gaston Fischer**

Division of Pure Physics  
National Research Council, Ottawa, Canada

(15. VIII. 1961)

*Abstract:* The electrical resistivities of  $\text{SbI}_3$  and  $\text{BiI}_3$  have been measured in their solid and liquid phases. The two compounds are found to be semiconductors with high resistivities at room temperature and high energy gaps. Semiconducting behaviour seems to persist in the liquid phases. The room temperature optical transmission has also been measured in the vicinity of the absorption edge.

## 1. Introduction

A great deal of attention has been given in recent years to compounds of the  $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  composition, particularly to those crystallizing in the rhombohedral C 33 structure, for example  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Compounds of the generic formula  $\text{A}^{\text{V}}\text{C}_3^{\text{VII}}$  that crystallize in the trigonal  $\text{DO}_5$  structure, for example  $\text{BiI}_3$ , have not so far been investigated with regard to their electrical properties. Discussing these  $\text{DO}_5$  phases MOOSER and PEARSON<sup>1)</sup> predicted that they should be semiconductors. The present investigation, it will be seen, supports this conclusion for the antimony and bismuth iodides.

## 2. Experimental Method

The compounds were prepared by melting together stoichiometric amounts of the elements in evacuated and sealed silica tubes. After the melting, the tubes were slowly lowered out of the furnace, with the aim of segregating impurities or excessive amounts of either component. Large single crystals with typical layer structure were formed, from which it was easy to obtain thin plates suitable for optical investigation. The optical transmission was measured with a 112 U-Perkin Elmer spectrometer fitted with a fused silica prism; only the room temperature transmission was measured.

Because of the high volatility of iodine it was decided to seal the compounds into pyrex tubes to perform the electrical resistivity measurements. It was thus also possible to measure the resistivity in the liquid phase of these compounds. Pyrex tubes of 3 to 4 mm in diameter were cut into pieces of 1 to 3 cm in length. They were re-joined after a strip of platinum (10 microns thick and 1 mm wide) had been placed between them (see Fig. 1). A minimum of four such strips were fitted to a tube for resistance measurements to be made by a four probe method\*). It was quite difficult to obtain vacuum tight seals because of the different thermal expansion of platinum and pyrex glass, and several tubes had to be rejected. The compounds were then cast into the tubes. After vacuum sealing, the tubes were again slowly lowered out of a furnace to produce segregation and large grains. The resistances were measured with two different bridges described elsewhere<sup>2) 3)</sup>.

Since the iodine of the compounds studied reacts with platinum at temperatures much above room temperature it was necessary to perform measurements at such temperatures as rapidly as possible. On the original melting of the compounds into the pyrex tubes it was unavoidable that the substances became contaminated to some extent with platinum, which affected the results. For  $\text{SbI}_3$ , with its low melting point of  $166^\circ\text{C}$ , this effect is not very important, but becomes quite considerable for  $\text{BiI}_3$ , which melts at  $397^\circ\text{C}$ <sup>4)</sup>. It is also worth noting that large thermoelectric voltages were observed in the two compounds; it was therefore necessary to place the samples in heavy copper jackets to make isothermal measurements possible.

### 3. Discussion of the Measurements and Results

In order to obtain results that would be affected as little as possible by the corrosion of the electrodes, two samples of  $\text{BiI}_3$  were prepared. The first sample was used to measure the resistivity of the solid phase. It was heated slowly up to  $360^\circ\text{C}$  and then cooled (Fig. 1). The resistance measured on cooling was appreciably different from that measured on heating. On the second heating run with this sample the same results were obtained as during the previous cooling. The second sample was used to investigate the process of melting. It was first heated rapidly to  $360^\circ\text{C}$  with few readings taken. Then it was slowly cycled through the melting point. It is seen (on the insert of Fig. 1) that because of the large thermal capacity of the furnace and the latent heat of the sample an apparent hysteresis is observed; the furnace temperature continues to drift while the sample

---

\*) The strips were cut level with the glass on the inside of the tubes so that measurements of the Hall voltage could be performed; so far, however, we have not succeeded in measuring any Hall voltage.

remains at the melting point until all the substance has undergone the change of phase. It is also observed that with the steady increase in platinum content the melting extends over a wider range of temperatures, and the resistivity of the solid phase diminishes. The resistivity of the liquid phase appears to be insensitive to the platinum content.

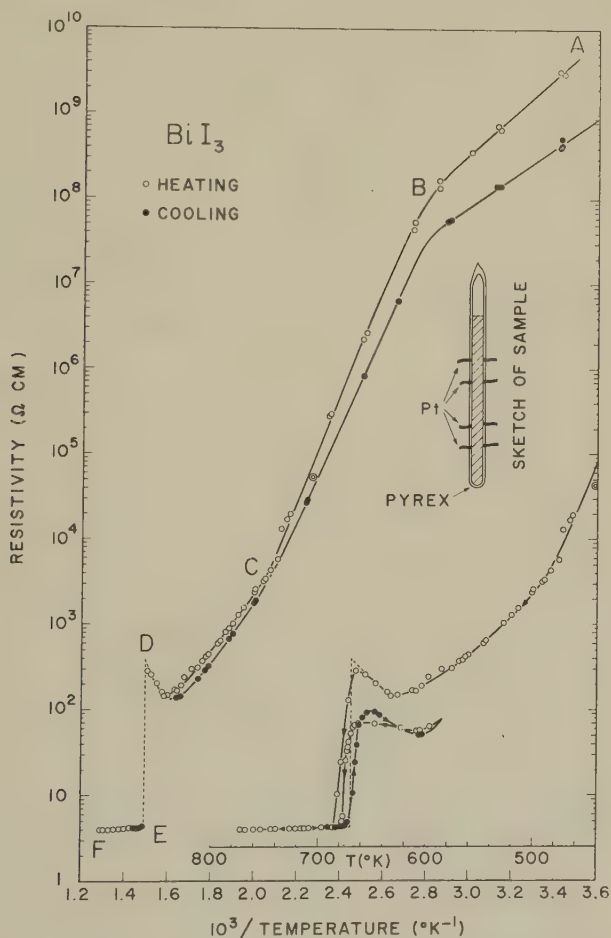


Fig. 1

Electrical resistivity of BiI<sub>3</sub> as a function of the inverse temperature. Note that the insert has the same ordinate but a linear temperature scale as abscissa.

Combining measurements from the two BiI<sub>3</sub> samples, one can expect to obtain the resistivity of uncontaminated BiI<sub>3</sub>. The curve labelled 'heating' on the main graph of Figure 1 should give the resistivity of unspoiled

$\text{BiI}_3$ . The curve labelled 'cooling' gives results on cooling from about  $360^\circ\text{C}$  and subsequent re-heating. The insert in Figure 1 shows in detail the measurements obtained on cycling several times through the melting point.

The curve attributed to unspoiled  $\text{BiI}_3$  has several distinctive parts. Part AB most likely corresponds to an impurity range, with an activation energy of  $0.88 \pm 0.05$  eV. Part BC, with an activation energy of  $2.5_2 \pm 0.10$  eV, gives the intrinsic resistivity. The behaviour observed between C and D is quite unusual; it may result from pre-melting phenomena or decomposition; it is somewhat difficult to accept that pre-melting phenomena could be significant  $180^\circ\text{C}$  below the actual melting. The resistivity of the liquid phase (EF) is about 100 times smaller than that of the solid, and it continues to decrease with increasing temperature, yielding an activation energy of  $0.06_3 \pm 0.010$  eV. We have not tried to determine whether there is an important ionic contribution to the conductivity of the liquid phase, but we believe that it is small, since there have been no signs of any sudden increase in the corrosion of the platinum electrodes.

$\text{SbI}_3$  behaves quite similarly to the bismuthide. The experiments are easier because of the lower melting point. The detailed measurements on cycling through the melting point, shown on the insert of Figure 2, indicate that corrosion of the platinum electrodes takes place at a much slower rate. Other striking differences that can be observed in Figure 2 are (1) the reproducibility of the measurements on heating and cooling several times; (2) the apparently very sharp onset of melting and solidification. One should note, in particular, that on the initial heating and cooling runs melting started at exactly the same temperature as solidification; (3) the absence of any pre-melting effects similar to those observed in the bismuthide, and (4) a very large discontinuous increase in conductivity upon melting, by a factor of 450. Parts AB and BC are probably both typical of intrinsic behaviour, the small difference in slope may result from changes in the mobility of the charge carriers. The two activation energies derived below the melting point are  $0.96 \pm 0.05$  and  $1.16 \pm 0.05$  eV. In the melt (DE) the activation energy is  $0.20 \pm 0.05$  eV.

Before concluding this discussion of the resistivity measurements we would like to point out that layer structures like  $\text{BiI}_3$  and  $\text{SbI}_3$  very likely have a highly anisotropic resistivity. We believe that the resistivity within one layer ( $\perp$  to  $c$ -axis) is probably orders of magnitude smaller than the resistivity across the layer ( $\parallel$  to  $c$ -axis). Since our measurements were performed on aggregates of large intertwined single crystals with their  $c$ -axes preferentially aligned at right angles to the sample axis, we think that our measurements give essentially the resistivity component perpendicular to the  $c$ -axis.



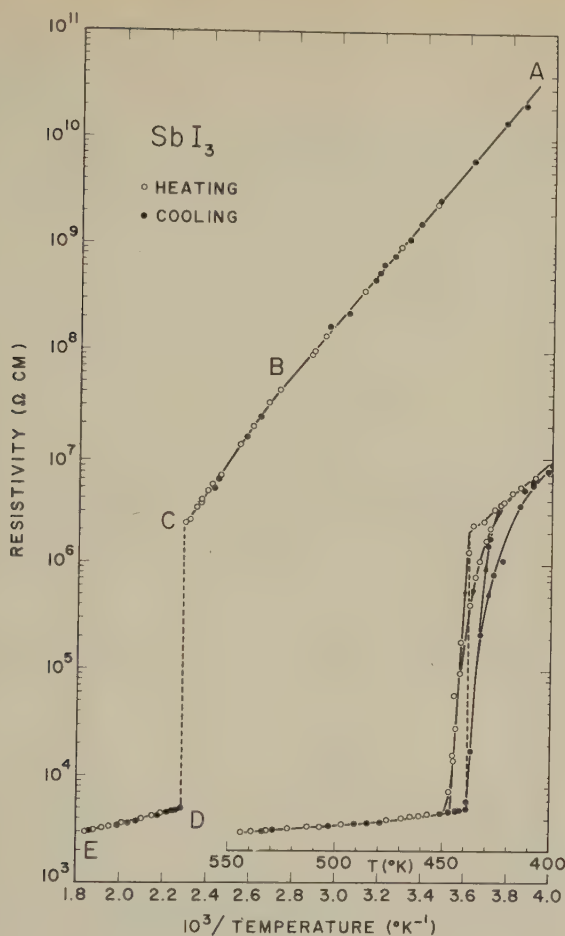


Fig. 2

Electrical resistivity of  $\text{SbI}_3$  as a function of the inverse temperature. Note that the insert has the same ordinate but a linear temperature scale as abscissa.

With a view to obtaining more information on the intrinsic activation energies, the room temperature optical transmission of two thin plates has been measured. The results displayed in Figure 3 show absorption edges at energies of  $1.81 \pm 0.02$  eV for  $\text{BiI}_3$  and  $2.12 \pm 0.02$  eV for  $\text{SbI}_3$  at 295°K. The comparatively high absorption of  $\text{BiI}_3$  probably arises through direct optical transitions from the maximum of the valence band to the minimum of the conduction band. The optical absorption edge would therefore correspond to the energy gap. If one assumes purely thermal scattering, the intrinsic activation energy derived from resistivity

measurements corresponds to the energy gap at the absolute zero of temperature. The data obtained for  $\text{BiI}_3$  indicate a large variation of the energy gap, from 2.52 eV at  $0^\circ\text{K}$  to 1.81 eV at  $295^\circ\text{K}$ . An investigation of the optical absorption and luminescence of  $\text{BiI}_3$  at  $77^\circ\text{K}$  has recently been made in Russia<sup>5</sup>); at that temperature the absorption edge lies at 2.02 eV. One must therefore conclude that the temperature dependence of the energy gap is highly non-linear.

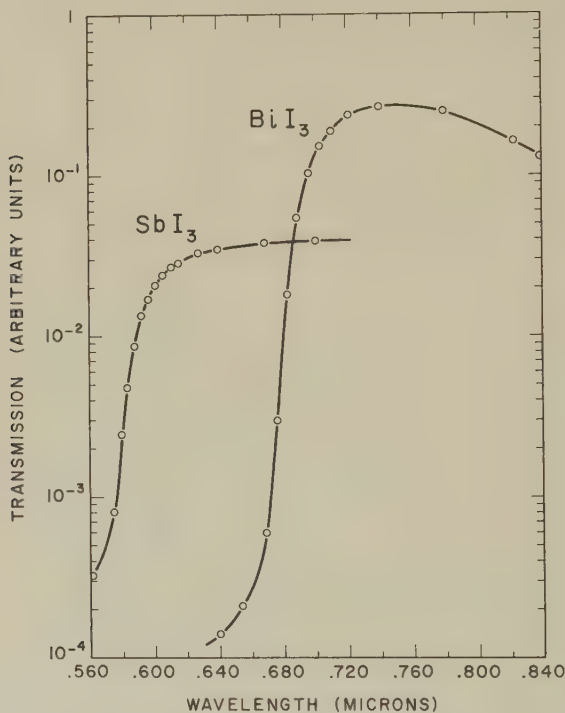


Fig. 3

Optical transmission of a sample of  $\text{BiI}_3$  (about 40 microns thick) and a sample of  $\text{SbI}_3$  (about 200 microns thick). The values of the transmission of  $\text{SbI}_3$  are to be multiplied by ten.

The data obtained for  $\text{SbI}_3$  cannot be interpreted in the same manner since the optical absorption is very much weaker and the edge does not seem to correspond to the energy gap. The findings could be understood if the maximum of the valence band was not lying at the same point in the reduced Brillouin zone as the minimum of the conduction band. The direct optical transitions would involve a larger energy than the thermal activation of carriers.

For convenience we have collected the main parameters discussed here into the Table.

	$E_g$ solid phase, in eV at 0° K	$\Delta E$ liquid phase, in eV	Optical absorption edge, in eV		Resistivity at the melting point, in $\Omega \cdot \text{cm}$	
			295° K	77° K	solid	liquid
BiI <sub>3</sub>	$2.5_2 \pm 0.10$	$0.06_3 \pm 0.010$	$1.81 \pm 0.02$	2.02 <sup>5)</sup>	$\sim 400$	4.2
SbI <sub>3</sub>	$0.96\text{--}1.16 \pm 0.05$	$0.20 \pm 0.05$	$2.12 \pm 0.02$		$2.2 \times 10^6$	$4.9 \times 10^3$

#### 4. Conclusion

It has been established that BiI<sub>3</sub> and SbI<sub>3</sub> are semiconductors with high intrinsic resistivities and large energy gaps. It seems that the two compounds still exhibit semiconducting properties in the liquid phase, although ionic conductivity has not been completely ruled out.

#### 5. Acknowledgements

We wish to thank Dr. W. B. PEARSON for interesting discussions.

#### References

- 1) MOOSER, E., and PEARSON, W. B., J. Phys. Chem. Solids 7, 65 (1958).
- 2) DAUPHINEE, T. M., and MOOSER, E., Rev. Sci. Instr. 26, 660 (1955).
- 3) FISCHER, G., GREIG, D., and MOOSER, E., Rev. Sci. Instr. 32, 842 (1961).
- 4) The melting point of BiI<sub>3</sub> is quoted as 439 (408)°C in the Handbook of Chemistry and Physics (Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, U.S.A. (1959)) while 167°C is quoted for SbI<sub>3</sub>.
- 5) SHEKHMAMET'EV, R. I., Fiz. Tverdogo Tela 3, No. 2, 581 (1961).

# The Theory of Irreversible Processes in Neutral and Ionized Gases

by **Ta-You Wu**

National Research Council, Ottawa, Canada  
and Laboratoire de Physique, Université de Lausanne, Switzerland

(15. VIII. 1961)

*Abstract.* The recent theory of irreversible processes in gases developed by PRIGOGINE and BALESCU is discussed. In this theory, the distribution function  $f_N(x_1, \dots, x_N, p_1, \dots, p_N, t)$  is expressed in a Fourier series and the Liouville equation becomes an infinite system of equations for the Fourier components of  $f_N$ . The system is iterated to all powers of the intermolecular potential  $\lambda V(|x_i - x_j|)$ . By examining the asymptotic dependences of the various terms, to any given order in  $\lambda$ , on  $N$ , the volume and time in the limits  $N \rightarrow \infty$ , volume  $\rightarrow \infty$ , number density finite,  $t \rightarrow \infty$ , and by retaining only the dominant terms, some of the Fourier components are partially decoupled from the rest and are given by a closed set of 'reduced equations'. The main contention of the theory is that, by passing to the limits above, the reduced equations will describe the irreversible approach to thermodynamical equilibrium. It is shown in the present note that, without an additional hypothesis, these reduced equations will remain invariant upon time reversal and hence will not describe irreversible processes. On the same basis and also from a more technical point of view, the work of BALESCU on irreversible processes in fully ionized gases is discussed.

## I. Introduction

Recently in a series of papers <sup>1-5</sup>), PRIGOGINE and BALESCU have developed a theory of irreversible processes in gases. The main ideas are as follows. The distribution function  $f_N(x_1, \dots, x_N, p_1, \dots, p_N, t)$  is expressed in a Fourier series. The Liouville equation for  $f_N$  then becomes an infinite system of equations for the Fourier components of  $f_N$ . These equations are to be iterated, thereby leading to terms in all powers of the intermolecular interaction  $\lambda V(|x_i - x_j|)$ . The dependences of the various terms, to any given power of  $\lambda$ , on  $N$ ,  $c$  and  $t$  in the limits

$$N \rightarrow \infty,$$

$$\text{volume} = 8\pi^3 \Omega \rightarrow \infty, \quad \text{with } c = N/\text{volume} = \text{finite}, \quad (1)$$

$$\text{time } t \rightarrow \infty,$$

are studied. If only the dominant terms are retained, then the system of equations is, in the limits (1) above, partially decoupled and some of the Fourier components are given by a finite, closed set of equations, called the 'reduced equations'. This decoupling is interpreted as corresponding to an irreversibility in the time evolution of the system, and the reduced equations are taken to describe the irreversible approach to thermodynamical equilibrium. In particular, from the reduced equations involving only the 'diagonal transitions' arising from 'cycles', the so-called 'Master Equation' is derived for the momentum distribution function in the asymptotic sense (1) above.

The purpose of the present note is to study this interesting theory more closely, and to show that, if no additional hypothesis is introduced, these reduced equations will remain invariant upon time reversal and therefore cannot describe irreversible processes.

## II. Resume of the theory of PRIGOGINE and BALESCU

To facilitate discussions, we shall briefly sketch the important steps of the theory.  $f_N$  is expressed (Eqs. (2.5) of ref. 1 and (1.2) of ref. 3) in a Fourier series. In the following, all the  $k, l, g, p$  are vectors, and  $l \cdot g, k \cdot x$  scalar products.

$$f_N = (8 \pi^3 \Omega)^{-N} \left\{ \varrho_0 + \frac{1}{\Omega} \sum_j^N \sum_{k_j}' \varrho_k^j \exp i k_j \left( x_j - \frac{p_j}{M} t \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{\Omega^2} \sum_{i < m} \sum_{k_j}' \sum_{k_m}' [\varrho_{k_j k_m}^{j m} + \Omega \delta_{k_j + k_m} \varrho_{k_j, -k_j}^{j m}] \exp \left[ i k_j \left( x_j - \frac{p_j}{M} t \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + i k_m \left( x_m - \frac{p_m}{M} t \right) \right] + \dots \right\} \quad (2)$$

The Fourier components  $\varrho$  are functions of  $p_1, \dots, p_N$  and  $t$ .

In particular,

$$\varrho_0 \equiv \varrho_0(p_1, \dots, p_N, t) = \int f_N (dq)^N.$$

Putting (2) and the Fourier expansion of the interaction

$$\lambda V(|x_m - x_j|) = \frac{\lambda}{\Omega} \sum_l V(l) \exp[i l (x_m - x_j)] \quad (3)$$

into the Liouville equation leads to an infinite system of equations, which is essentially equivalent to the Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon hierarchy, since both come from the Liouville equation. The first two members of the system can be written down:

$$\frac{\partial \varrho_0}{\partial t} = \frac{\lambda}{\Omega} \sum_{j < m} \sum_l V(l) i \beta_{jm} \exp(i \alpha_{jm} t) \varrho_{-lj}^{jm}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \varrho_{-lj}^{jm}}{\partial t} = -\lambda V(l) \exp(-i \alpha_{jm} t) i \beta_{jm} \varrho_0 + \dots, \quad (5)$$

where

$$\beta_{jm} \equiv (l \cdot D_{jm}) \equiv l \cdot \left( \frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_m} \right), \quad (6)$$

$$\alpha_{jm} \equiv (l \cdot g_{jm}) \equiv l \cdot \frac{(p_j - p_m)}{M}, \quad (7)$$

and the dots in (5) represent terms coming from  $\varrho_{-lj}^{jm}$ ,  $\varrho_{kk'}^{jm}$ ,  $\varrho_{kk'k''}^{jmn}$ ,  $\varrho_{kk'k''k'''}^{jmn}$  (where  $\sum k = 0$ ). On iterating between (4) and (5) and from the asymptotic dependences of the various terms on  $N$ ,  $c$  and  $t$ , it is readily found that the dominant terms come from the 'diagonal transitions' (i.e.,  $\varrho_0$  contributing to  $\partial \varrho_0 / \partial t$ , for example). On considering these dominant terms only, one obtains a pair of equations consisting of (4) and the following

$$\frac{\partial \varrho_{-lj}^{jm}}{\partial t} = -\lambda V(l) \exp(-i \alpha_{jm} t) i \beta_{jm} \varrho_0(p_1, \dots, p_N, t). \quad (8)$$

On iterating (4) and (8), one obtains the series

$$\begin{aligned} \varrho_0(t) = & \varrho_0(0) + \left( \frac{\lambda}{\Omega} \right)^2 \sum_{j < m} \sum_l |V(l)|^2 \beta \int_0^t e^{i \alpha t'} dt' \int_0^{t'} e^{-i \alpha t_1} dt_1 \beta \varrho_0(0) + \\ & + \dots \\ & + \left\{ \left( \frac{\lambda}{\Omega} \right)^2 \sum_{j < m} \sum_l |V(l)|^2 \beta \int_0^t e^{i \alpha t'_{n+1}} dt'_{n+1} \int_0^{t'_{n+1}} e^{-i \alpha t_n} dt_n \beta \right\} \times \\ & \times \left\{ \left( \frac{\lambda}{\Omega} \right)^2 \sum_{j < m} \sum_l |V(l)|^2 \beta \int_0^{t_n} e^{i \alpha t'_{n'}} dt'_{n'} \int_0^{t'_{n'}} e^{-i \alpha t_{n-1}} dt_{n-1} \beta \right\} \times \dots \\ & \times \left\{ \left( \frac{\lambda}{\Omega} \right)^2 \sum_{j < m} \sum_l |V(l)|^2 \beta \int_0^{t_2} e^{i \alpha t'_{2'}} dt'_{2'} \int_0^{t'_{2'}} e^{-i \alpha t_1} dt_1 \beta \right\} \varrho_0(0) + \dots, \quad (9) \end{aligned}$$

where for brevity we have written  $\alpha \equiv \alpha_{jm}$ ,  $\beta \equiv \beta_{jm}$  and

$$\varrho_0(0) = \varrho_0(p_1, \dots, p_N, t = 0).$$

For the  $\lambda^2$  term, these authors give, asymptotically for  $t \rightarrow \infty$ ,



$$\begin{aligned}
& \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\lambda^2}{\Omega} \sum_{j < m} \int dl |V(l)|^2 \beta_{jm} \int_0^t dt' e^{i\alpha_{jm}t'} \int_0^{t'} e^{-i\alpha_{jm}t_1} dt_1 \beta_{jm} \varrho_0(0) = \\
& = \frac{\lambda^2}{\Omega} \sum_{j < m} \int dl |V(l)|^2 \beta_{jm} \int_0^t dt \lim_{t' \rightarrow \infty} \int_0^{t'} e^{i\alpha_{jm}(t'-t_1)} dt_1 \beta_{jm} \varrho_0(0) = \\
& = t \frac{\lambda^2}{\Omega} \sum_{j < m} \int dl |V(l)|^2 \beta_{jm} \pi \delta(\alpha_{jm}) \beta_{jm} \varrho_0(0), \quad (10)
\end{aligned}$$

use having been made of the relation

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t e^{i\alpha x} dx = \delta_+(\alpha) = \pi \delta(\alpha) + i \frac{P}{\alpha}. \quad (11)$$

Similarly, by allowing the intermediate limits  $t'_1, t'_2, \dots, t'_n$  in (9) to go to  $\infty$  *first* and then performing the integrations over  $t_1, t_2, \dots, t_n$  as in (10), they obtain for the series (9)

$$\varrho_0(t) = \exp \left[ t \sum_{j < m} O_{2,jm} \right] \varrho_0(0), \quad (12)$$

where

$$O_{2,jm} = \frac{\lambda^2}{\Omega} \int dl |V(l)|^2 \beta_{jm} \pi \delta(\alpha_{jm}) \beta_{jm} \quad (13)$$

is an operator operating of  $p_1, p_2, \dots, p_N$  according to (6) and (7). From (12), they arrive at the following equation

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \varrho_0}{\partial t} &= \frac{\pi \lambda^2}{\Omega} \sum_{j < m} \int dl |V(l)|^2 l \cdot \left( \frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_m} \right) \delta \left( l \frac{p_j - p_m}{M} \right) l \cdot \left( \frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_m} \right) \times \\
&\quad \times \varrho_0(p_1 \dots p_N, t), \quad (14)
\end{aligned}$$

which is their 'Master Equation' for the momentum distribution function  $\varrho_0(p_1, \dots, p_N, t)$  in the limits (1)\*.

### III. Discussions of the theory

We wish now to point out the following curious result in the theory above. One starts from the Liouville equation which is invariant upon time reversal and thus describes only reversible processes. The infinite system of equations for the Fourier components of  $f_N$ , of which (4) and (5) are two members, is hence also invariant upon time reversal. It is

\* Equations (10), (13) here are Equations (5.8) of ref. 1, and (12), (14) are (3.2), (3.4) respectively of ref. 2.

seen from the explicit forms of (4) and the 'reduced' equation (8) that the pair (4) and (8) are also invariant upon time reversal. Then how is it possible to obtain from (4) and (8), without the introduction of an additional hypothesis, the 'Master Equation' (14) which is *not* invariant upon time reversal? Of course the main result of the whole theory, namely, that the 'reduced equations' in the limits (1) describe irreversible processes, depends on this non-invariance of equations such as (14) upon time reversal.

A little closer examination of theory, as summarized in the preceding section, shows that this curious result arises entirely from the manner in which the integrations of (10) and (9) have been carried out. From the 'telescope' nature of the integrals in (10) and (9), one should have obtained for (10)

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\lambda^2}{\Omega} \sum_{j < m} \int dl |V(l)|^2 \beta_{jm} \int e^{i\alpha_j m t'} \frac{e^{-i\alpha_j m t'} - 1}{-i\alpha_{jm}} \beta_{jm} \varrho_0(0) = \\ = \frac{\lambda^2}{\Omega} \sum_{j < m} \int dl |V(l)|^2 \beta_{jm} \frac{t - \delta_+(\alpha_{jm})}{-i\alpha_{jm}} \beta_{jm} \varrho_0(0) = \\ = t \frac{\lambda^2}{\Omega} \sum_{j < m} \int dl |V(l)|^2 \beta_{jm} \frac{1}{-i\alpha_{jm}} \beta_{jm} \varrho_0(0). \end{aligned} \quad (15)$$

The corresponding changes in (13) and (14) are the replacement of  $\delta(\alpha_{jm})$  by  $-1/i\alpha_{jm}$ , leading to

$$0_{2,jm} = \frac{\lambda^2}{\Omega} \int dl |V(l)|^2 \beta_{jm} \frac{1}{i\alpha_{jm}} \beta_{jm}, \quad (16)$$

and

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_0}{\partial t} = \frac{\lambda^2}{\Omega} \sum_{j < m} \int dl |V(l)|^2 l \left( \frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_m} \right) \frac{-1}{i(l \cdot g_{jm})} l \cdot \left( \frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \times \\ \times \varrho_0(p_1 \dots p_N, t). \end{aligned} \quad (17)$$

The difference between (15), (16), (17) and (10), (13), (14) respectively lies not only in the nature of the singularity, but much more importantly in the symmetry with respect to time reversal. It is seen from (17) that, in contrast to (14), it is invariant upon time reversal and therefore cannot describe irreversible processes. This is just as expected, since, without introducing any additional hypothesis one should not arrive at an equation having a different symmetry in time such as (14), by starting from a time-reversible theory, such as the Liouville equation.

It remains to see whether the integration procedure made in (10) thereby leading to the  $\delta(\alpha_{jm}) = \delta(l \cdot g_{jm})$  and consequently to the Master Equation (14), can be taken on a postulational basis for a theory of irreversible processes as summarized in the two preceding sections. For

this purpose, it may first be noted that the dropping of terms in the iteration of the infinite system of equations (4), (5), ..., does not affect the invariance property with respect to time reversal, as is seen from (4) and (8). If irreversibility, according to the theory of these authors, is consequent upon the dropping of terms in the limits (1) to form the 'reduced equations', then, by including more and more terms one should get in the limit (of including all terms) the original complete (Liouville) system which describes reversible processes. Such a *change in the symmetry property* with respect to time reversal cannot be brought about by dropping or including terms, as noted above. It is easy to see that if the procedure of integration in (10) is postulated leading to the  $\delta(l \cdot g_{jm})$  consistently everywhere in the theory, one will *not* pass back from (14), by the inclusion of more terms, to an equation which is invariant upon time reversal. Thus the procedure of introducing irreversibility through the manner of integration in (10) is not consistent with the theory that the dropping of terms (in the limit (1)) to form the 'reduced equations' from the original infinite system leads to irreversibility.

In this connection, we may perhaps emphasize the distinction between (1) understanding the reason for *irreversibility* in the *statistical* sense, and (2) the formulation of a basic *equation* which describes the irreversible, monotonic approach to equilibrium in the macroscopic view. The former is well known since BOLTZMANN, GIBBS and EHRENFEST. From the Liouville equation, one can understand the observed macroscopic irreversibility and fluctuations, but one does not have an equation which describes only and explicitly irreversible processes. To obtain such an equation BOLTZMANN introduced the Stosszahlansatz. But if one attempts to start from the Liouville equations and to arrive at the Boltzmann equation, then it has been shown by KIRKWOOD that *additional* Ansatz or hypotheses are necessary. Similarly, in the theory of BOGOLINBOV<sup>6)</sup>, it is the initial condition Ansatz\*) concerning the correlation among the particles that is *the* postulate responsible for rendering the time-reversible kinetic equation

$$\frac{\partial F_1}{\partial t}(x_1, p_1, t) = \{H_1, F_1\} + \lambda c \int \{V(x_1 - x_2), F_2(x_1, x_2, p_1, p_2, t)\} dx_2 dp_2 \quad (18)$$

(where  $c$  = number density of particles and the curly brackets are the

---

\*) In the theory of PRIGOGINE and BALESCU<sup>1)2)</sup>, initial conditions are also introduced which require the initial dependences of the Fourier components of  $f_N$  on  $N, c$  to be the same as in the equilibrium state. Since these dependences, as stated already by the authors, are preserved in time by the equations of the Fourier components themselves, it follows that the initial conditions in their theory cannot be relevant for the question of irreversibility.

Poisson bracket expressions) of the B-B-G-K-Y hierarchy, into the generalized Boltzmann equation which is not invariant upon time reversal<sup>7)</sup>. The relation between the introduction of a time arrow (and hence irreversibility) and an additional Ansatz has been discussed recently<sup>8)</sup>. Thus it seems untenable to have arrived at an equation irreversible in time from the Liouville equation without an Ansatz of one form or another.

#### IV. BALESCU's theory of irreversible processes in ionized gases

In a recent paper<sup>9)</sup>, BALESCU has applied the theory <sup>1)2)3)</sup> to ionized gases for which  $V(|x_i - x_j|)$  is the Coulomb interaction. The same procedure integration as in (10) has led to the appearance of  $\delta(l \cdot g_{jm})$  in the final equations (4.19) and (5.11)<sup>9)</sup>. Thus the same considerations as given in the preceding section apply to this work. Hence if one follows the usual procedure of integrations of (15), the  $\delta(l \cdot g_{jm})$  would have been replaced by  $1/i(l \cdot g_{jm})$ , and Eqs. (4.19) and (5.11) would have been invariant upon time reversal and therefore would not describe irreversible processes.

From a more 'technical' point of view, the following points might also be raised in this connection.

(i) Equation (14) represents the sum of the series of terms (9) which are the 'dominant' ones and which can be represented by the diagrams<sup>1)2)</sup>

$$\bigcirc + \bigcirc \bigcirc + \bigcirc \bigcirc \bigcirc + \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc + \dots \quad (19)$$

On integrating (14) over all the momenta except  $p_\alpha$ , one readily obtains (on assuming the product relation  $\varphi_2(p_1, p_2, t) = \varphi_1(p_1, t) \cdot \varphi_1(p_2, t)$ ) the equation (1.3) in the paper of BALESCU<sup>8)</sup>,

$$\frac{\partial \varphi_1(p_\alpha, t)}{\partial t} = 16 \pi^3 e^4 c \int \frac{1}{l^4} dl \int dp_1 l \cdot \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \delta(l \cdot g_{jm}) l \cdot \left( \frac{\partial}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial}{\partial p_1} \right) \times \varphi_1(p_\alpha, t) \varphi_1(p_1, t). \quad (20)$$

The integral over  $l$  in (20) diverges at  $l = 0$ , corresponding to large inter-ionic distances. BALESCU hence discards the series of terms (19).

This divergence, however, is present in all theories in which charges of one sign are described by distribution functions while charges of the opposite sign are represented by a uniformly spread out background to maintain electrical neutrality. Thus from the perfectly general equation (18) above, it can be seen that a uniformly spread out background contributes nothing to the integral, and the integral diverges at large distances for Coulomb interactions between charges of the same sign. This does not seem to have been realized in many studies of the problem and has led to the introduction of the unsatisfactory 'cut-off' artifice.

However, if one represents the coordinates and momenta of charged particles of the opposite sign by  $X_j, P_j$  and include them in the distribution functions, then Equation (18) would have read

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1(x_1, p_1, t)}{\partial t} = & \{H_1, F_1\} + c \int \left\{ \frac{e^2}{|x_1 - x_2|}, F_2(x_1, x_2, p_1, p_2, t) \right\} dx_2 dp_2 + \\ & + c \int \left\{ \frac{-e^2}{|x_1 - X_1|}, F_2(x_1, X_1, p_1, P_1, t) \right\} dX_1 dP_1. \end{aligned} \quad (21)$$

While each integral in (21) diverges at large distances, the divergent parts of the two integrals cancel each other\*).

(ii) BALESCU discards Equation (20) representing the series (19), of the 'dominant' terms and chooses the terms represented by the following series of diagrams

$$\text{O} + \text{OO} + \text{OOO} + \dots + \text{OOOO} + \dots \quad (22)$$

The argument for considering these diagrams is that, in the expression for the Debye-Hückel length

$$\frac{1}{r_D} = \left( \frac{4 \pi e^2 c}{k T} \right)^{1/2}, \quad c = \text{number density of ions}, \quad (23)$$

the combination  $e^2 c \equiv \lambda c$  appears, which is the contribution of each 'bubble'  $\text{O}$ . The series (22) includes all diagonal diagrams involving 'rings' (i.e., 'cycle' with 'bubbles') to all orders of  $\lambda c$ . The summation of (22) is elegantly carried out (with the integration procedure (10)) and leads to Equation (4.19)<sup>9</sup>) in place of (20) above.

But  $r_D$  does not give the combination of  $e$  and  $c$  uniquely. From the pertinent dimensionless quantity

$$\frac{1}{c r_D^3} = \left[ \frac{64 \pi^3 e^6 c}{(k T)^3} \right]^{1/2}, \quad (24)$$

it would seem that the combination  $e^6 c = \lambda^3 c$  is the combination to look for. However, one must not make any such argument the basis for the choice of terms (diagrams) since one should *arrive at* the Debye screening in the equilibrium state *from* the theory. In any case, the second term in (19), of order  $(\lambda^2 N c t)^2$ , is more 'dominant' than the third term of (22), of order  $\lambda^2 N c t (\lambda c)^2$ , by a 'large' factor  $N t/c$ . Thus there seems to be really no convincing argument to include the terms in (22) but to exclude the 'dominant' ones in (19).

\* To the approximation  $F_2(x_1, x_2, p_1, p_2, t) = F_1(x_1, p_1, t) F_1(x_2, p_2, t)$  and  $F_2(x_1, X_1, p_1, P_1, t) = F_1(x_1, p_1, t) F_1(X_1, P_1, t)$ , Equation (21) leads immediately to the Vlasov-Landau equation.



In a recent work, GUERNSEY<sup>10</sup>) starts with the theory of Bogoliubov but introduces two expansion parameters, namely  $e^2$  and  $e^2 c$ . To the first order in  $e^2$  but all orders in  $e^2 c$ , the kinetic equation obtained agrees with (4.19)<sup>9</sup>) of Balescu, for the case of a spatially homogeneous system. The relation between the two treatments and the meaning of the equation (20) are discussed by WU and ROSENBERG<sup>10</sup>) elsewhere.

The writer wishes to express his appreciation to Professor D. RIVIER for his interest and discussions, and for the hospitality shown him during his stay at the Université de Lausanne on a Visiting Professorship of the Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique.

### References

- <sup>1</sup>) I. PRIGOGINE and R. BALESCU, *Physica* 25, 281 (1959).
- <sup>2</sup>) I. PRIGOGINE and R. BALESCU, *Physica* 25, 302 (1959).
- <sup>3</sup>) I. PRIGOGINE and R. BALESCU, *Physica* 26, 145 (1960).
- <sup>4</sup>) R. BALESCU, *Physica* 25, 324 (1959).
- <sup>5</sup>) I. PRIGOGINE, R. BALESCU and KRIEGER, *Physica* 26, 529 (1960).
- <sup>6</sup>) N. N. BOGOLIUBOV, *J. Physics (U.S.S.R.)* 10, 265 (1946), *Problems of a Dynamical Theory in Statistical Physics*, Moscow (1946), translated by E. K. GORA, Providence, R. I., U.S.A. (1959).
- <sup>7</sup>) E. G. D. COHEN and T. H. BERLIN, *Physica* 26, 717 (1960).
- <sup>8</sup>) T. Y. WU and D. RIVIER, *Helv. Phys. Acta* 34, 661 (1961).
- <sup>9</sup>) R. BALESCU, *Physics of Fluids* 3, 52 (1960).
- <sup>10</sup>) R. L. GUERNSEY, *Dissertation*, Univ. of Michigan, U.S.A. (1960).
- <sup>11</sup>) T. Y. WU and R. L. ROSENBERG, to appear shortly in *Can. Jour. Phys.*



# Supraleitung und Paramagnetismus in komplexen Phasen der Übergangsmetalle

von **E. Bucher, F. Heiniger und J. Müller**

Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich

(15. VIII. 1961)

*Summary:* The superconductivity and paramagnetic susceptibility of binary  $\sigma$ - and  $\alpha$ -Mn-phases of the transition elements in the second and third row of the periodic table have been investigated. The specimens of composition  $A_x B_{1-x}$  with  $A = \text{Ti, Nb, Ta, Mo or W}$  and  $B = \text{Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd or Pt}$  were prepared by electron beam-melting in a high vacuum. With the exception of a few Ta-alloys, all those investigated proved to be superconducting above 1.2°K. The observed susceptibility is essentially temperature independent and of the same order of magnitude as that of the elements Mo, W and Re. No obvious correlation has been found between the transition temperature and the atomic susceptibility within this group of alloys.

## 1. Einleitung

Das Vorkommen von komplexen Phasen mit  $\sigma$ - und  $\alpha$ -Mn-Struktur in den binären Systemen der Übergangselemente wurde in letzter Zeit systematisch untersucht<sup>1) 2)</sup>. Vor allem die  $\sigma$ -Phase dominiert neben den kubischen und hexagonalen Mischkristallen in den Systemen, in welchen die Komponenten der 5. und 6. Kolonne des periodischen Systems einerseits und der 7. bis 10. Kolonne andererseits angehören. Die  $\sigma$ -Phasen der ersten Übergangsreihe sind bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch<sup>3)</sup>, über die physikalischen Eigenschaften der komplexen Phasen der zweiten und dritten Reihe ist wenig bekannt. HOARE und MATTHEWS<sup>4)</sup> beobachteten in der  $\sigma$ -Phase  $\text{Cr}_{0.44} \text{Fe}_{0.56}$  eine anscheinend extrem hohe Elektronenwärme ( $\gamma \sim 30 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-2}$ ). Eine ebenfalls hohe Elektronenwärme zeigt das elementare  $\alpha \text{ Mn}$  ( $\gamma = 18 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ Grad}^{-2}$ )<sup>5)</sup>. Da zudem auch die verwandte  $\alpha$ -U-Modifikation eine hohe Elektronenwärme und Pauli-Spinsuszeptibilität aufweist, erschien die Vermutung gerechtfertigt, dass die Eigenschaft hoher Zustandsdichten der Elektronen an der Fermigrenze für eine Reihe der komplexen Phasen typisch sein könnte. ROCHER und FRIEDEL<sup>6)</sup> zeigen mit einem Flüssigkeitsmodell, das sich auf solche komplizierten Phasen anwenden

lassen sollte, dass durchaus starke Spitzen in der Zustandsdichte auftreten können. Mit hohen elektronischen Zustandsdichten dürfte unter Umständen auch Supraleitung mit hohen kritischen Temperaturen erwartet werden. Nachdem sich die meisten  $\sigma$ - und  $\alpha$ -Mn-Phasen als supraleitend erwiesen\*), schien die Frage von Interesse, ob ein ähnlicher Zusammenhang zwischen kritischer Temperatur und magnetischer Suszeptibilität besteht, wie dies unter den elementaren Supraleitern der Übergangsmetalle im wesentlichen der Fall ist und nach der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER<sup>9)</sup> verständlich erscheint.

## 2. $\sigma$ - und $\alpha$ -Mn-Phasen

Die untersuchten  $\sigma$ -Phasen der zweiten und dritten Periode haben die Zusammensetzung  $A_x B_{1-x}$  mit  $A = \text{Ti, Nb, Ta, Mo oder W}$  und  $B = \text{Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd oder Pt}$ . Bis jetzt sind nur zwei binäre  $\sigma$ -Phasen mit einem Nicht-Übergangselement als Komponente  $B$  bekannt, nämlich  $\text{Nb}_2\text{Al}$  und  $\text{Ta}_2\text{Au}$ . Die Konzentrationsverhältnisse liegen oft in der Nähe von 40–60 At% der Komponenten, die Ausdehnung des Homogenitätsgebietes variiert zwischen sehr kleinen Bereichen und etwa 30 At%. Über die Temperaturintervalle für die Stabilität gelangten GREENFIELD und BECK<sup>1)</sup> und KNAPTON<sup>2)</sup> zum Teil zu verschiedenen Ergebnissen. In einigen Systemen geht die  $\sigma$ -Phase bei tieferen Temperaturen in die  $\alpha$ -Mn-Phase über.

Die  $\sigma$ -Phase gehört zur Raumgruppe  $P4_2/mnm$  und entspricht im wesentlichen der Struktur von  $\beta$ -Uran mit einer tetragonalen, 30 Atome enthaltenden Einheitszelle. Für deren Darstellung in Figur 1 wurden die von BERGMAN und SHOEMAKER<sup>10)</sup> für das System Cr–Fe angegebenen approximativen Atomkoordinaten verwendet. Über die Verteilung der Atomarten auf die verschiedenen Positionen liegen für Systeme der ersten Übergangsmetallreihe Ergebnisse von Untersuchungen mit Neutronenstreuung vor. KASPER und WATERSTRAT<sup>11)</sup> fanden, dass die Elemente der 7. bis 10. Kolonne vorwiegend die Plätze mit der kleinsten Koordinationszahl (12) besetzen, die Plätze mit der Koordinationszahl 15 Atome der 5. und 6. Kolonne enthalten und die übrigen Positionen gemischt besetzt sind. STÜWE<sup>12)</sup> untersuchte die Gitterkonstanten von  $\sigma$ -Phasen an einem Modell mit Hilfe der Atomradien. Möglicherweise realisiert die  $\sigma$ -Phase eine Art dichtester Kugelpackung für zwei verschiedene Atomarten.

Mit der  $\sigma$ -Phase ist die  $\alpha$ -Mn-Phase insofern verknüpft, als sie in binären Systemen in mehreren Fällen als Tief- oder Hochtemperaturmodifikation

\*) Die Arbeit von BLAUGHER und HULM<sup>7)</sup> über Supraleitung in den  $\sigma$ - und  $\alpha$ -Mn-Strukturen wurde nach Abschluss der vorliegenden Untersuchungen<sup>8)</sup> veröffentlicht, ihre Messungen der Sprungpunkte sind in Tabelle 4 vergleichsweise aufgeführt.

der ersteren auftritt. Die komplexe kubisch-raumzentrierte  $\alpha$ -Mn-Struktur weist 58 Atome in der Elementarzelle auf. Über Ordnungserscheinungen der Komponenten ist nichts bekannt.

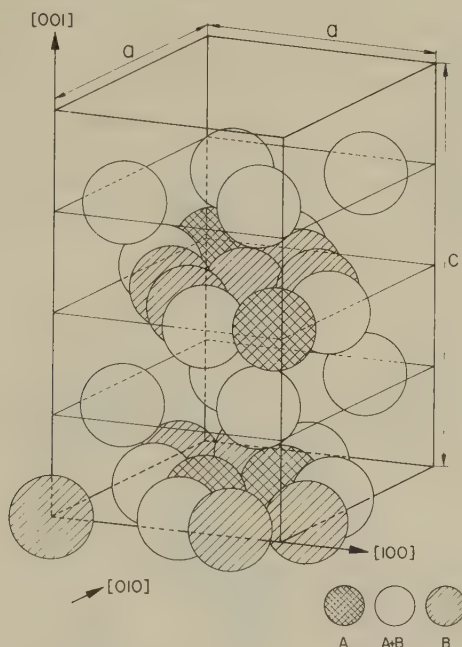


Fig. 1a

Elementarzelle der  $\sigma$ -Phase. Die Darstellung ist stark verzerrt ( $c/a \sim 0,52$ )

Die Konzentrationsverhältnisse und die Temperaturbehandlung für die Proben dieser Arbeit wurden nach den bekannten Angaben<sup>1) 2)</sup> so gewählt, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit einphasige  $\sigma$ - oder  $\alpha$ -Mn-Strukturen erwartet werden konnten. Bei den meisten Proben war dies auch eindeutig der Fall. Mit  $W_{0,6} Ru_{0,4}$  fanden wir, in Übereinstimmung mit BLAUGHER und HULM<sup>7)</sup>, eine bisher nicht erwähnte  $\sigma$ -Phase.

Über die Ausgangssubstanzen zur Präparation der Legierungen orientiert Tabelle 1.

Es zeigte sich, dass sämtliche Proben im Hochvakuum durch Elektronenbombardement erschmolzen werden konnten, sofern sie vor dem ersten Schmelzprozess sehr sorgfältig entgast bzw. von leichtflüchtigen Verunreinigungen befreit waren. Die gemischten und zu Pillen von 2–5 g gepressten pulverförmigen Ausgangsmetalle wurden nach dieser thermischen Vorbehandlung mehrmals umgeschmolzen, um eine gute Homogenität zu sichern. Die als Diode gebaute Schmelzanlage befindet sich in

einer Pyrex-Kugel von 25 Liter Volumen. Damit ist die Verwendung von Dichtungen für Durchführungen usw. konsequent vermieden. Als Anode diente ein geeignet geformtes, wassergekühltes Kupferrohr. Der Emissionsstrom kann durch elektronische Steuerung der Heizleistung in den Wolframkathoden auf 1% geregelt und stabilisiert werden. Dank günstiger Fokussierung des Elektronenstrahls auf das Schmelzgut war die Leistung selbst bei 3400°C (für W-Os und W-Re) nicht grösser als 1,2 kW, was bei 4 kV einer Emission von 300 mA entspricht. Bei vorsichtigem Schmelzen konnte in keinem Fall ein starkes Verdampfen des einen Elementes festgestellt werden. Auch Gewichtskontrollen verbürgten, dass die angegebenen Konzentrationen den wirklichen nahezu entsprechen.

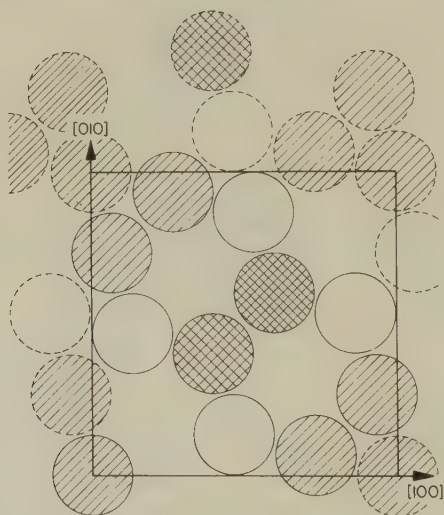


Fig. 1b

(001)-Ebene der  $\sigma$ -Phase

Dem Schmelzen folgte für einen Teil der Proben eine Temperaturbehandlung durch Tempern bei 1000 bis 1300°C. Dazu wurde eine ebenfalls für Elektronenbombardement gebaute Röhre mit Molybdäntiegel als Anode verwendet. Die in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen wurden bei einem Vakuum von  $< 10^{-7}$  mm Hg während 96 Stunden konstant gehalten.

Nachdem feststeht, dass die supraleitende Umwandlung der Elemente der 5. Kolonne des periodischen Systems wesentlich von der Qualität der Metalle beeinflusst wird, untersuchten wir zur Beurteilung von Ausgangsmaterial und Schmelzmethode das Verhalten von verschiedenen Niobium-Proben. Die erzielten guten Resultate sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 1  
Herkunft und Reinheit der Ausgangsmetalle

Metall	Herkunft	Reinheit
Ti	Dupont	99,9%
Nb	Ciba	98,6*)
Ta	Ciba	98,6*)
Mo	Heraeus	99,6
W	Heraeus	99,6
Re	Bertolus	99,9
Ru	Johnson-Matthey	99,95
Os	Johnson-Matthey	99,9
Rh	Métaux précieux	99,8
Ir	Métaux précieux	?
Pd	Heraeus	99,9
Pt	Métaux précieux	99,99

\*) Hauptsächlichste Verunreinigungen H, O und Cl. Diese wurden durch die Art der Präparation praktisch quantitativ eliminiert.

Tabelle 2

Kritische Temperatur  $T_c$  und Breite der magnetischen Umwandlung  $\Delta T$  von Nb

Probe	$T_c$ (Mitte)	$\Delta T$
	[° K]	
Nb Pulver Ciba . . . . .	8,83	0,35
Nb Ciba, hochvakuumgeschmolzen, abgeschreckt . .	8,51	0,25
Nb Ciba, hochvakuumgeschmolzen und getempert . .	9,13	0,04
Nb Johnson-Matthey, Cat. Nr. J. M. 600 . . . . .	8,85	0,06

Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Aufnahme der Debye-Scherrer-Diagramme erfolgte mit Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung (mit Nickelfilter) bei Zimmertemperatur. Zur Elimination von Geometriefehlern wurde durchwegs mit Si-Pulver als Eichsubstanz gearbeitet. Alle angegebenen Werte beziehen sich auf eine Gitterkonstante des Siliziums von  $a = 5,4309 \text{ \AA}$  bei Zimmertemperatur. Bei den  $\sigma$ -Phasen waren die tetragonal indizierten Linien durch Vergleich ihrer Intensitäten mit den Struktur Faktoren nach BERGMAN und SHOEMAKER<sup>10)</sup> zu identifizieren. Eine Abschätzung der Genauigkeit, im wesentlichen bestimmt durch die Schärfe der Linien, ergab für die  $\sigma$ -Phasen eine Unsicherheit von  $1 \div 2\%$  der Gitterkonstanten. Bei den  $\alpha$ -Mn-Phasen ist



die Unsicherheit kleiner als  $10/100$ . In den Fällen, in denen im Hinblick auf die Konzentrationsverhältnisse ein Vergleich mit Werten von GREENFIELD und BECK<sup>1)</sup> oder KNAPTON<sup>2)</sup> möglich ist, besteht gute Übereinstimmung. Bei  $\text{Nb}_{0,6} \text{Pd}_{0,4}$  konnten in beiden Fällen (getempert bei  $1000^\circ\text{C}$  und anschliessend abgeschreckt oder abgeschreckt vom Schmelzpunkt aus) keine der allerdings unscharfen Linien mit denjenigen der  $\sigma$ -Phase identifiziert werden. Dagegen war die Übereinstimmung mit den Linien der  $\alpha$ -Mn-Struktur relativ gut. In der Literatur wird für das System Nb-Pd keine  $\alpha$ -Mn-Phase erwähnt.

Die Resultate der Pulveraufnahmen lassen noch einige Vergleiche zu. Die Gitterkonstanten aller Proben unterscheiden sich nur wenig voneinander, am wenigsten ändert sich das Achsenverhältnis  $c/a$ . In den untersuchten Homogenitätsbereichen variieren die Gitterparameter systematisch. Wenn in den Systemen Nb-Re, Mo-Re, Ta-Pt die Konzentration der ersten Komponente zunimmt, dann nimmt  $a$  ebenfalls zu und  $c/a$  nimmt ab. In Tabelle 3 sind ferner die aus den Gitterkonstanten und den Konzentrationen berechneten mittleren Atomvolumina bzw. Röntgendichten enthalten. In zwei Fällen ( $\text{Nb}_{0,4} \text{Re}_{0,6}$  und  $\text{Ta}_{0,4} \text{Re}_{0,6}$ , beide vom Schmelzpunkt abgeschreckt) erlauben die bestimmten Atomvolumina einen Vergleich zwischen  $\sigma$ - und  $\alpha$ -Mn-Struktur bei derselben Konzentration. Im gleichen System ist das mittlere Atomvolumen für die  $\alpha$ -Mn-Phase etwas kleiner als für die  $\sigma$ -Phase; die  $\alpha$ -Mn-Phase ist also noch dichter gepackt als die  $\sigma$ -Phase. Ferner sprechen die Proben  $\text{Nb}_{0,4} \text{Re}_{0,6}$  und  $\text{Ta}_{0,4} \text{Re}_{0,6}$  für die Ansicht von KNAPTON<sup>2)</sup>, dass die  $\alpha$ -Mn-Phase eher eine Tieftemperatur- als eine Hochtemperaturmodifikation der  $\sigma$ -Phase ist. Durch Tempern bei  $1250^\circ$  entsteht die  $\alpha$ -Mn-Phase, beim Abschrecken vom Schmelzpunkt die  $\sigma$ -Phase.

Vergleichsweise bestimmten wir vorgängig der Röntgenaufnahmen die Dichte der Proben. Zufolge der Streuung in der Dichtemessung scheint uns nur der Durchschnitt über alle einphasigen Proben repräsentativ, dieser beträgt  $99,3\%$  der Röntgendichte.

### 3. Supraleitung

Die Beobachtung der magnetischen Umwandlung zur Supraleitung erfolgte in einer früher beschriebenen Anordnung<sup>13)</sup> durch Messung der Permeabilität in Funktion der Temperatur. Der verwendete Kryostat gestattet eine kontinuierliche Variation und Stabilisierung der Temperatur von  $1,2$  bis  $20^\circ\text{K}$ . Ein ballistischer Galvanometerverstärker mit Sperrschichtphotozelle erlaubte die Anwendung eines Messfeldes von nur maximal  $3$  Oersted, so dass die Geometrie der Proben (nahezu Kugelform) keine Verbreiterung des Induktionssprunges bewirkte und die Umwandlung praktisch der kritischen Temperatur im Feld  $0$  entspricht.



Tabelle 3  
Strukturparameter der untersuchten Proben

A-B	conc. <i>A</i> [a%]	<i>T</i> [°C]	$\sigma$			$\alpha$ Mn <i>a</i> [Å]	andere Pha- sen	mittl. At.- Vol. [Å <sup>3</sup> ]		mittl. At.- Gew.	Röntgen- dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	
			<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>c/a</i>			$\sigma$	$\alpha$ Mn		$\sigma$	$\alpha$ Mn
Ti-Re	17	Smp.				9,595			15,23	162,4		17,7
Nb-Re	50	1250	9,79	5,10	,520		kub.rz. 3,189	16,29		139,6	14,4	
	40	1250				9,781		16,13		148,9		15,3
Nb-Ru	40	Smp.	9,77	5,14	,526	9,773		16,35	16,09	148,9	15,1	15,4
	40	1300					?			97,8		
Nb-Os	60	Smp.	9,85	5,06	,514			16,36		131,8	13,4	
	50	Smp.				9,760			16,03	141,6		14,7
Nb-Rh	60	1000	9,80	5,07	,518			16,23		96,9	9,9	
Nb-Ir	63	Smp.	9,86	5,06	,513			16,40		129,6	13,1	
Nb-Pd	60	1000				9,77			16,08	98,3		10,2
	60	Smp.				9,77			16,08	98,3		10,2
Nb-Pt	62	1300	9,91	5,13	,517			16,79		131,2	13,0	
Ta-Re	40	1250				9,783	kub.rz. 3,179		16,14	184,1		18,9
	40	Smp.	9,77	5,09	,521	9,783		16,19	16,14	184,1	18,9	18,9
Ta-Os	35	1250				9,762			16,04	184,4		19,1
	70	1300	9,88	5,14	,520			16,72		183,7	18,2	
Ta-Rh	60	1000	9,80	5,09	,519			16,30		149,7	15,3	
Ta-Ir	65	Smp.	9,86	5,09	,516			16,50		184,9	18,6	
Ta-Pt	80	1000	10,02	5,20	,519			17,40		183,8	17,5	
	70	1300	9,93	5,16	,520			16,94		185,2	18,15	
	70	Smp.	9,93	5,16	,520			16,94		185,2	18,15	
Mo-Re	50	1250	9,61	4,98	,518			15,33		141,1	15,3	
	42	1300	9,59	4,97	,519			15,24		147,9	16,1	
	35	1300	9,57	4,97	,520			15,17		154,6	16,9	
Mo-Ru	60	1300	9,55	4,95	,518			15,05		98,0	10,8	
Mo-Os	62	1300	9,60	4,93	,514			15,14		131,3	14,4	
Mo-Ir	74	Smp.	9,63	4,96	,515		$\beta$ W 4,972	15,33		121,0	13,1	
W-Re	50	1250	9,63	5,01	,520			15,49		185,0	9,9	
W-Ru	60	2200	9,57	4,96	,518			15,14		150,8	6,5	
W-Os	66	1300	9,63	4,98	,517			15,40		186,0	20,1	
W-Ir	72	Smp.	9,67	5,00	,517			15,59		186,2	19,8	

Tabelle 4 enthält die gemessenen kritischen Temperaturen  $T_c$  bzw. die Sprungintervalle  $\Delta T$ . Ein Vergleich der Umwandlungskurven mit den Resultaten der Röntgenuntersuchungen ergab, dass der Übergang zur Supraleitung empfindlich von der Qualität der Proben abhängt. Legierungen, die nach den Debye-Scherrer-Diagrammen als zweiphasig erkannt wurden, zeigten keine scharfe Umwandlung. Handelte es sich bei den beiden Phasen um  $\sigma$ - und  $\alpha$ -Mn-Struktur, so konnte nur ein verbreiteter Abfall der Permeabilität in Funktion der Temperatur festgestellt werden. In den drei Fällen dagegen, in denen neben einer komplexen Phase noch eine andere vorhanden war, traten im wesentlichen zwei Teilübergänge auf. Bei der Röntgenanalyse von  $\text{Mo}_{0,74}\text{Ir}_{0,26}$  waren neben der  $\sigma$ -Phase noch schwache  $\beta$ -W-Linien erkennbar. Die Umwandlungskurve zeigt Übergänge bei  $6,70^\circ\text{K}$  und  $9,05^\circ\text{K}$ , wobei der höhere Wert etwa der kritischen Temperatur von  $\text{Mo}_3\text{Ir}$  ( $8,8^\circ\text{K}$ ) entspricht<sup>14)</sup>. Nach diesen Feststellungen ist anzunehmen, dass die kritischen Temperaturen für die  $\sigma$ - und die  $\alpha$ -Mn-Phasen bei gleicher Stöchiometrie nicht weit auseinander liegen, da andernfalls auch hier zwei getrennte Übergänge festgestellt werden müssten. Umgekehrt war nicht in allen Proben, die im wesentlichen als einphasig beurteilt wurden, eine scharfe Umwandlung zu beobachten. Die Grösse des Intervalls dürfte hier vorwiegend durch Konzentrationsschwankungen und thermische Spannungen bedingt sein.

Beim Vergleich der kritischen Temperaturen mit den von BLAUGHER und HULM<sup>7)</sup> sowie MATTHIAS, COMPTON und CORENZWIT<sup>16)</sup> angegebenen Sprungpunkten (in Tabelle 4 mit BH und M gekennzeichnet) sind verschiedene Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Die Temperaturen, die gegenüber unseren Legierungen nicht annähernd derselben Zusammensetzung entsprechen, sind eingeklammert. Ferner geben MATTHIAS *et al.* für  $T_c$  den oberen Beginn der Umwandlung an, BLAUGHER und HULM dagegen die Mitte. In Fällen, in denen Inhomogenitäten den Übergang verbreitern können, scheint es richtig, die Mitte als  $T_c$  zu definieren. Daher geben unsere Werte  $T_c$  für  $\mu = 0,5$  an. Schliesslich ist zu beachten, dass die Vergleichswerte im Lichtbogen erschmolzene Proben betreffen, während wir die unseren im Hochvakuum herstellten. Die Differenzen sind jedoch bis auf zwei Ausnahmen nicht wesentlich. Im Falle der  $\alpha$ -Mn-Phase Nb-Re bezieht sich der Wert  $8,89^\circ\text{K}$ <sup>16)</sup> auf  $\text{Nb}_{0,18}\text{Re}_{0,82}$ , eine von  $\text{Nb}_{0,4}\text{Re}_{0,6}$  stark verschiedene Konzentration. Die kritische Temperatur der  $\sigma$ -Phase  $\text{Nb}_{0,63}\text{Ir}_{0,37}$  lag nach unserer Messung bei  $2,40^\circ\text{K}$ , während MATTHIAS *et al.*<sup>16)</sup> für  $\text{Nb}_{0,6}\text{Ir}_{0,4}$   $9,8^\circ\text{K}$  angeben. Bei den übrigen Proben sind unsere Werte mit Ausnahme jener der W-Legierungen leicht höher.

In Figur 2 sind im Sinne der empirischen Regeln von MATTHIAS<sup>17)</sup> die kritischen Temperaturen in Funktion der mittleren Elektronenzahl aufgetragen. Die höchsten Temperaturen liegen bei ca. 6,65 Elektronen pro

Tabelle 4

Kritische Temperatur und magnetische Suszeptibilität

A-B	conc. A [a%]	T [°C]	mittl. El.- Zahl pro At.	krit. Temperatur [°K]			magn. Suszept.		
				Messung T <sub>c</sub>	ΔT	Lit. ?) 10)	10 <sup>7</sup> χ [cm <sup>3</sup> /g]	10 <sup>7</sup> χ <sub>At</sub> [cm <sup>3</sup> /Mol]	10 <sup>7</sup> κ
Ti-Re	17	Smp.	6,48	5,1	0,7	6,6 M	5,6	910	99
Nb-Re	50	1250	6,00	3,8-2,0		2,0 BH	6,1	850	88
	40	1250	6,20	2,36	0,2	(8,89 M)			
Nb-Ru	40	Smp.	6,20	2,5	0,2	2,0 BH	6,6	980	100
	40	1300	6,80	2,5			6,0	590	
Nb-Os	60	Smp.	6,20	1,85	0,1	{ 1,78 M 1,4 BH	7,4	980	99
	50	Smp.	6,50	2,86	0,2	(2,52 M)	6,0	850	89
Nb-Rh	60	1000	6,60	4,04	0,2	4,1 BH	8,2	790	81
Nb-Ir	63	Smp.	6,48	2,40	0,1	{ (9,8 M) (7,9 BH)	6,3	820	83
Nb-Pd	60	1000	7,00	2,04	0,1				
	60	Smp.	7,00	2,47	0,4		5	500	52
Nb-Pt	62	1300	6,88	4,01	0,2	{ 3,73 M 2,4 BH	5,1	670	66
Ta-Re	40	1250	6,20	3,3-1,5					
	40	Smp.	6,20	1,4	0,5	1,3 BH	4,1	750	77
Ta-Os	35	1250	6,28	1,58	0,2	(1,46 M)	4,5	830	86
	70	1300	5,90	<1,2		<1,0 BH	4,7	860	86
Ta-Rh	60	1000	6,60	2,35	0,2	2,0 BH	4,4	660	67
Ta-Ir	65	Smp.	6,40	<1,2		<1,0 BH	3,3	610	61
Ta-Pt	80	1000	6,00	<1,2		(1,0 BH)	4,1	750	72
	70	1300	6,50	1,45-<1,2					
Ta-Au <sup>14)</sup>	70	Smp.	6,50	1,5-<1,2			3,3	610	60
	67	1700	7,00	<1,2					
Mo-Re	50	1250	6,50	7,3/6,4		6,0 BH	5,2	730	80
	42	1300	6,58	8,4	1,5		4,4	650	71
	35	1300	6,65	8,6	1,0		4,1	630	69
Mo-Ru	60	1300	6,80	7,0	0,1	6,9 BH	9,4	920	102
Mo-Os	62	1300	6,75	5,65	0,2	5,2 BH	5,6	740	81
Mo-Ir	74	Smp.	6,78	9,6/6,7			6,9	830	90
W-Re	50	1250	6,50	5,03	0,5	5,2 BH	3,7	680	74
W-Ru	60	2200	6,80	4,67	0,1	5,2 BH	4,6	690	76
W-Os	66	1300	6,68	3,81	0,3	4,4 BH	3,0	560	60
W-Ir	72	Smp.	6,84	4,46	0,1		3,0	560	59

Atom, die niedrigsten bei Elektronenzahlen kleiner als 6,4 bzw. grösser als 7,0. Diese Aussage deckt sich mit dem von BLAUGHER und HULM<sup>7)</sup> gefundenen Verhalten, sowie im wesentlichen mit demjenigen mehrerer  $\beta$ -Wolfram-Phasen<sup>17)</sup>. Im Homogenitätsbereich von Mo-Re nimmt  $T_c$  stetig zu mit steigender Elektronenzahl. Leider fehlen solche Messungen jenseits des Maximums.

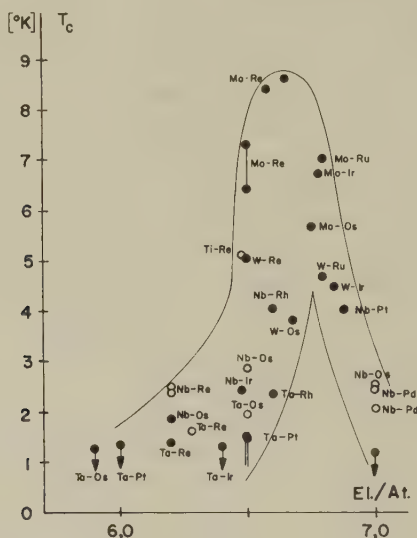


Fig. 2

Kritische Temperatur der komplexen Phasen

●  $\sigma$       ○  $\alpha$  Mn

Ersetzt man in den komplexen Phasen eine Komponente durch ein leichteres oder schwereres Element derselben Kolonne im periodischen System, so variiert  $T_c$  etwa so mit dem Atomgewicht, wie dies für eine Reihe von Supraleitern der Übergangsmetalle der Fall ist<sup>17)</sup>. Figur 3 zeigt deshalb die Werte  $T_c \cdot \bar{M}$  als Ordinate, wobei  $\bar{M}$  das mittlere Atomgewicht bedeutet. Die Darstellung wurde durch einige weitere  $\alpha$ -Mn-Legierungen<sup>7) 16)</sup> ergänzt. Damit gruppieren sich die Punkte um zwei hypothetische Kurven, deren tiefere der  $\sigma$ -Phase entspricht. Die steilen Flanken haben zur Folge, dass sich auch die erwähnten Diskrepanzen bei Nb-Re und Nb-Ir in die Kurven einfügen.

Durch einen Vergleich der gemessenen kritischen Temperaturen mit den aus den Röntgendaten bestimmten mittleren Atomvolumina (Fig. 4) stellten wir in Übereinstimmung mit BLAUGHER und HULM<sup>7)</sup> fest, dass

sich bei grösserem Atomvolumen die niedrigeren Sprungtemperaturen häufen. Dies steht im Gegensatz zu einer vielfach beobachteten umgekehrten Volumenabhängigkeit von  $T_c$ , wäre jedoch nach der Beurteilung von Figur 3 konsistent mit der bereits erwähnten Feststellung, dass die  $\alpha$ -Mn-Struktur gegenüber der  $\sigma$ -Struktur eine noch etwas dichtere Packung aufweist.

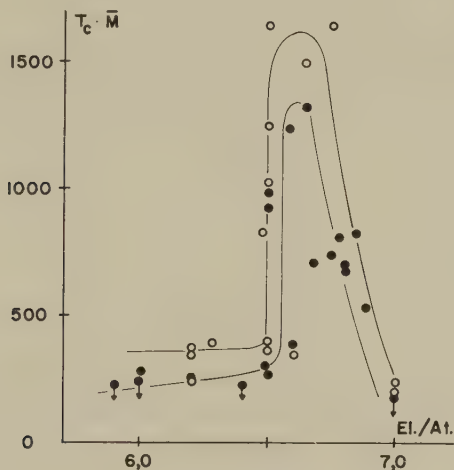


Fig. 3

Supraleitung in  $\sigma$ - und  $\alpha$ -Mn-Phasen

●  $\sigma$     ○  $\alpha$  Mn     $\bar{M}$  = mittleres Atomgewicht

#### 4. Magnetische Suszeptibilität

Über magnetische Eigenschaften von binären komplexen Phasen ist ausser dem Verlauf der Curie-Temperaturen<sup>3)</sup> in  $\sigma$ -Phasen der ersten langen Periode nichts bekannt. Die Messung der Suszeptibilität unserer Proben erfolgte mit Hilfe einer empfindlichen Apparatur<sup>18) 19)</sup> nach der Methode von GOUY. Während die Kraftmessung durch Kompensation mit einem Dynamometer und automatischem Abgleich sehr genau durchgeführt werden konnte, waren die Messfehler nur durch die Geometrie der mengenmässig kleinen Proben bestimmt. Messungen an der gleichen pulverförmigen Legierung konnten auf etwa 1% genau reproduziert werden. Die Apparatur wurde mit drei verschiedenen Substanzen geeicht, nämlich Pulver von Pt,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Die Unsicherheiten der absoluten Werte der gemessenen Suszeptibilitäten betragen im Maximum 3%, dagegen dürften für die Legierungen die Werte relativ zueinander auf 1 bis 2% genau sein.

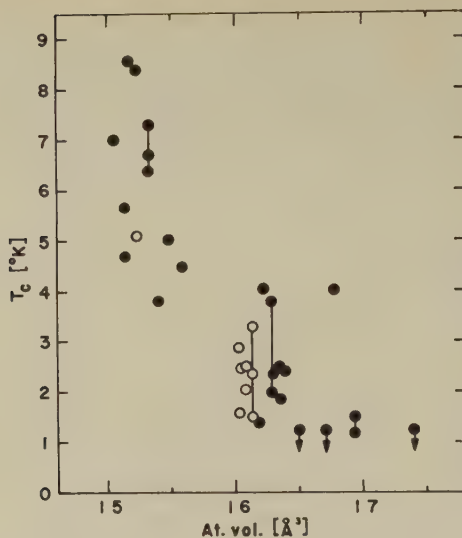


Fig. 4

Kritische Temperatur und mittleres Atomvolumen

●  $\sigma$     ○  $\alpha$  Mn

Tabelle 5

Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität

Substanz	$10^7 \chi_{\text{At}} [\text{cm}^3/\text{Mol}]$ bei 85° K	$10^7 \chi_{\text{At}} [\text{cm}^3/\text{Mol}]$ bei 300° K
Pt . . . . .	2190	1900
Nb <sub>0,6</sub> Os <sub>0,4</sub> . . . . .	980	980
Nb <sub>0,63</sub> Ir <sub>0,37</sub> . . . . .	820	820
Ta <sub>0,7</sub> Pt <sub>0,3</sub> . . . . .	610	610
Ta <sub>0,8</sub> Pt <sub>0,2</sub> . . . . .	750	750
Mo <sub>0,5</sub> Re <sub>0,5</sub> . . . . .	730	730
Mo <sub>0,42</sub> Re <sub>0,58</sub> . . . . .	610	650
W <sub>0,6</sub> Ru <sub>0,4</sub> . . . . .	680	690
W <sub>0,72</sub> Ir <sub>0,28</sub> . . . . .	580	560

Sämtliche Proben wurden nach dem Pulverisieren in Salzsäure geätzt und anschliessend bei drei stark verschiedenen Magnetfeldern gemessen, um auf diese Weise allfällige ferromagnetische Verunreinigungen zu erfassen. In den meisten Fällen war die Suszeptibilität  $\chi$  feldunabhängig. Bei einigen Proben konnte mit kleinen Korrekturen auf  $H = \infty$  extra-



poliert werden; einzig der Wert für  $\text{Nb}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$  wurde durch eine grössere Extrapolation gewonnen und ist auf 10% genau.

Die ermittelten Grössen für die Massenssuszeptibilität  $\chi$ , die Atomsuszeptibilität  $\chi_{\text{At}}$  und die Volumensuszeptibilität  $\kappa$  bei 300° K sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Angaben beziehen sich auf elektromagnetische cgs-Einheiten,  $\chi_{\text{At}}$  entspricht der Formeleinheit  $A_x B_{1-x}$ , das heisst ist pro mittleres Atomgewicht gerechnet. Bei etwa einem Drittel der Proben bestimmten wir die Suszeptibilität auch bei 85° K. Tabelle 5 zeigt, dass keine wesentliche Temperaturabhängigkeit vorhanden ist.

Interessanterweise ist festzustellen, dass die Absolutwerte der paramagnetischen Suszeptibilitäten keinesfalls besonders hoch sind. Ein Vergleich mit den Daten einiger Übergangselemente<sup>20)</sup> ergibt folgende Übersicht:

$\chi_{\text{At}} \cdot 10^7$	Nb: 2140	Mo: 790
[cm <sup>3</sup> /Mol]	Ta: 1540	W: 530

$\sigma$ - und  $\alpha$ -Mn-Phasen:  $500 < 10^7 \chi_{\text{At}} < 1000 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ .

Figur 5 und 6 zeigen die beobachteten Atomsuszeptibilitäten in Funktion der mittleren Elektronenzahl. Einzig die Molybdän-Legierungen lassen eine gewisse Systematik erkennen. Gesamthaft erscheint die mittlere Elektronenzahl von 6,65, bei der die höchsten kritischen Temperaturen auftreten, nicht irgendwie ausgezeichnet. Schliesslich ergibt ein Vergleich der supraleitenden kritischen Temperaturen mit den gemessenen Atomsuszeptibilitäten (Fig. 7) keine offensichtliche Korrelation zwischen den beiden Grössen. Mit ähnlichen Suszeptibilitätswerten sind die

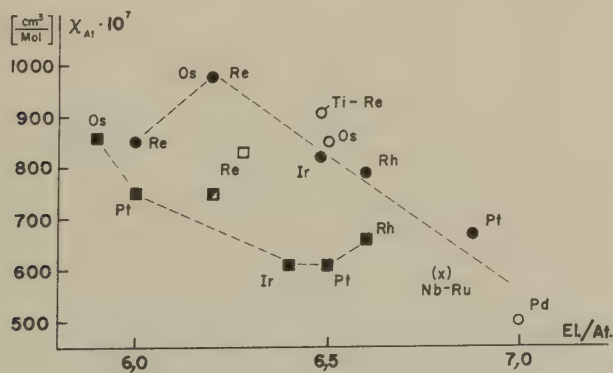


Fig. 5

Atomsuszeptibilität von  $\sigma$ - und  $\alpha$ -Mn-Phasen mit Ti, Nb und Ta

● ■  $\sigma$     ○ □  $\alpha$  Mn    ● ○ Nb-Leg.    ■ □ Ta-Leg.

Molybdän und Wolfram enthaltenden Phasen bei höheren Temperaturen supraleitend als die Niob- und Tantal-Legierungen.

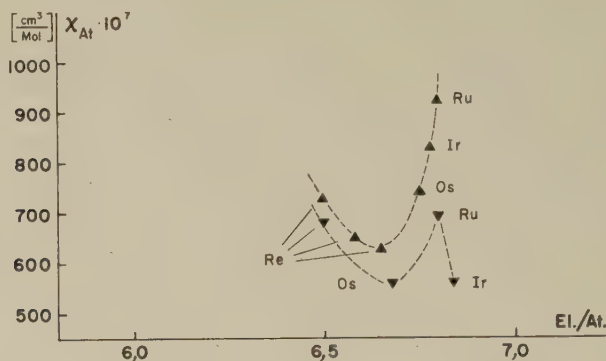


Fig. 6

Atomsuszeptibilität von  $\sigma$ -Phasen mit Mo und W

▲ Mo-Leg. ▼ W-Leg.

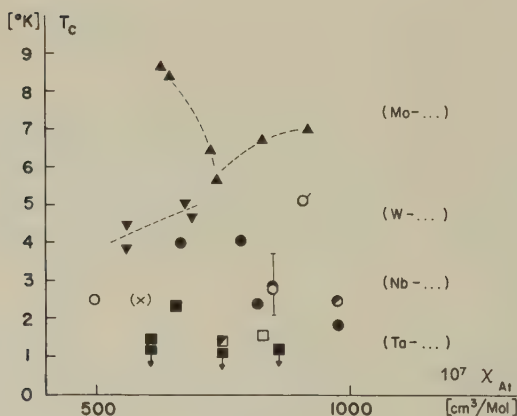


Fig. 7

Kritische Temperatur und Atomsuszeptibilität. Signaturen wie in Fig. 5/6.

## 5. Schluss

Zusammenfassend können über das Verhalten der komplexen Phasen die folgenden hauptsächlichsten Feststellungen gemacht werden:

Die  $\sigma$ - und  $\alpha$ -Mn-Phasen der 2. und 3. Periode sind bis auf wenige Ausnahmen über 1° K supraleitend und zeigen einen im wesentlichen temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

Die beobachteten Atomsuszeptibilitäten sind *nicht* ausserordentlich gross. Sie sind mit denjenigen der entsprechenden Elemente der 6. und 7. Kolonne (Mo, W und Re) vergleichbar.

Innerhalb der Gruppe der komplexen Phasen besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der supraleitenden kritischen Temperatur einerseits und der totalen Suszeptibilität andererseits.

Im Hinblick auf die Grössenordnung der effektiven Suszeptibilitäten ist allerdings die Frage offen, ob der Verlauf von  $\chi_{\text{At}}$  auch nur vergleichsweise für den Pauli-Spinparamagnetismus und hiermit für die Dichte der Elektronenzustände repräsentativ ist. Schon der Diamagnetismus der Ionen ist in den vorliegenden Fällen bedeutend, und auch andere Beiträge beiderlei Vorzeichens können einen wesentlichen Einfluss haben. Eine bessere Klärung der Korrelation zwischen Supraleitung und elektronischer Zustandsdichte könnte durch die Messung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen oder eventuell der KNIGHT-Verschiebung erfolgen.

Zum Schluss danken wir Herrn Professor G. BUSCH, Vorsteher des Laboratoriums für Festkörperphysik, für seine stete Unterstützung. Herrn B. NATTERER sind wir für seine Mitarbeit beim Bau der Suszeptibilitäts-Apparatur sowie den entsprechenden Messungen dankbar. Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützte die vorliegende Arbeit finanziell.

### Literatur

- <sup>1)</sup> P. GREENFIELD und P. A. BECK, J. Metals 8, 265 (1956).
- <sup>2)</sup> A. G. KNAPTON, J. Inst. Met. 87, 28 (1958).
- <sup>3)</sup> M. V. NEVITT und P. A. BECK, J. Metals 7, 669 (1955).
- <sup>4)</sup> F. E. HOARE und J. C. MATTHEWS, Proc. Phys. Soc. 71, 220 (1958).
- <sup>5)</sup> N. M. WOLCOTT, Conf. Phys. basses temp., Paris (1955).
- <sup>6)</sup> Y. A. ROCHER und J. FRIEDEL, noch nicht veröffentlicht.
- <sup>7)</sup> R. D. BLAUGHER und J. K. HULM, J. Phys. Chem. Sol. 19, 134 (1961).
- <sup>8)</sup> E. BUCHER, F. HEINIGER und J. MÜLLER, Frühjahrstagung der Schweiz. Phys. Gesellschaft in Rolle, Helv. Phys. Acta 34, 413 (1961).
- <sup>9)</sup> J. BARDEEN, L. N. COOPER und J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- <sup>10)</sup> G. BERGMAN und D. P. SCHOEMAKER, Acta Cryst. 7, 857 (1954).
- <sup>11)</sup> J. S. KASPER und R. M. WATERSTRAT, Acta Cryst. 9, 289 (1956).
- <sup>12)</sup> H. P. STÜWE, Trans. Amer. Inst. Min. Engrs. 215, 408 (1959).
- <sup>13)</sup> J. MÜLLER, Helv. Phys. Acta 32, 141 (1959).
- <sup>14)</sup> E. RAUB, Z. Metallkunde 52, 189 (1961).
- <sup>15)</sup> B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. 97, 74 (1955).
- <sup>16)</sup> B. T. MATTHIAS, V. B. COMPTON und E. CORENZWIT, J. Phys. Chem. Sol. 19, 130 (1961).

- <sup>17)</sup> B. T. MATTHIAS, Progress in Low Temperature Physics, Vol. II, 138, Amsterdam 1957.
- <sup>18)</sup> G. BUSCH und E. MOOSER, Helv. Phys. Acta 26, 611 (1953).
- <sup>19)</sup> M. HUBER, Diplomarbeit ETH (1960), unveröffentlicht; M. HUBER und B. NATTERER, demnächst.
- <sup>20)</sup> H. KOJIMA, R. S. TEBBLE und D. E. G. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. (A) 260, 237 (1961).

# Sur le ferro- et l'antiferromagnétisme des terres rares

par **J. Chevalier** et **W. Baltensperger**

(Laboratoire de physique du solide, E.P.F., Zurich)

(20. VIII. 1961)

*Summary:* Extending the work of DE GENNES some magnetic properties of rare earth metals are discussed using the s-f-exchange model. The theory predicts the antiferromagnetism of Ce, Pr, and Nd. The variation of the Curie or Néel points from one element to another is in good agreement with observed values. The resistivities due to magnetic scattering depend on the spin only of the 4f shell. A model is set up to clarify the role of spin-orbit coupling in rare earth ions interacting with conduction electrons.

## 1. Introduction

En 1958, DE GENNES<sup>1)</sup> a discuté le magnétisme des terres rares en utilisant le modèle d'échange par l'intermédiaire des électrons de conduction. Cet auteur s'est limité aux terres rares à structure hexagonale de la série allant du gadolinium au thulium. Le présent travail a pour but d'étendre cette discussion aux terres rares cubiques et de comparer les résultats de cette théorie aux données expérimentales en ce qui concerne les points de Curie et les résistivités par désordre de spins.

## 2. Théorie

Les propriétés magnétiques des terres rares sont dues à la couche 4f, qui est incomplète. Le spin  $\mathbf{S}$  de cette couche est couplé aux électrons de conduction par l'énergie d'interaction due à l'effet d'échange

$$\sum_{i,j} I \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}_j v \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j). \quad (1)$$

$\mathbf{s}_i$  est le spin d'un électron de conduction,  $\mathbf{r}_i$  sa position,  $\mathbf{R}_j$  celle d'un ion et  $v$  le volume d'un atome. Pour simplifier nous prenons l'intégrale d'échange  $-I/2$  indépendant du vecteur d'onde de l'électron de conduction. Il paraît plausible de supposer que  $I$  varie peu dans le groupe des terres rares. Si, comme le fait DE GENNES, on considère qu'en raison du couplage

spin-orbite seule la composante de  $\mathbf{S}$  parallèle à  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  est effective, on peut remplacer  $\mathbf{S}$  par  $(g - 1) \mathbf{J}$ , où  $g$  est le facteur de Landé. L'interaction (1) devient alors

$$\sum_{i,j} \Gamma (g - 1) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{J}_j v \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) . \quad (2)$$

On déduit de (2) l'expression suivante de l'énergie magnétique<sup>2),3)</sup>:

$$E_m = \frac{9 \pi Z^2}{4} \frac{\Gamma^2 (g - 1)^2}{E_F} \frac{L J^2}{2} \sum_{n \neq 0} \pm F(2 k_F R_{0n}) \quad (3)$$

où  $Z$  est la valence ( $Z = 3$  pour les terres rares considérées),  $E_F$  le niveau de Fermi,  $L$  le nombre d'Avogadro,  $k_F$  le vecteur d'onde associé au niveau de Fermi et  $R_{0n}$  la distance de l'ion 0 à l'ion  $n$ .  $F(x)$  est la fonction de Ruderman-Kittel:

$$F(x) = \frac{1}{x^4} (x \cos x - \sin x) . \quad (4)$$

Le signe + correspond à des spins 0 et  $n$  parallèles, le signe - à des spins opposés. Dans l'approximation de WEISS, le point de CURIE (ou de NÉEL) est donné par la relation:

$$k_B \Theta = - \frac{2 (J + 1)}{3 J L} E_m . \quad (5)$$

La résistivité par désordre de spins est de la forme<sup>2)</sup>:

$$\rho_m = \frac{\pi Z \Gamma^2 S(S + 1) m^{*2} v}{4 k_F^2 \hbar^3 e^2} \quad (6)$$

où  $m^*$  désigne la masse effective d'un électron de conduction.

En raison de la structure rhomboédrique du samarium, le calcul de la somme figurant dans la formule (3) se révèle assez fastidieux dans ce cas. D'autre part, la valeur théorique du facteur de Landé est incertaine pour l'euprium. Enfin, les propriétés de l'illinium sont mal connues. C'est pourquoi nous avons limité notre étude au cérium, au praséodyme et au néodyme. Pour Ce et Pr, la somme  $\sum_n \pm F(x)$  prend les valeurs suivantes:

	Ce- $\beta$	Pr- $\alpha$
Arrangement ferromagnétique	$- 102 \cdot 10^{-4}$	$- 90 \cdot 10^{-4}$
Arrangement antiferromagnétique	$- 128 \cdot 10^{-4}$	$- 98 \cdot 10^{-4}$

Pour le néodyme, nous prendrons les mêmes valeurs que pour le praséodyme  $\alpha$ , car les structures sont pratiquement les mêmes (structure cubique à faces centrées légèrement déformée). Les propriétés physiques de ces deux éléments sont très semblables.



Les valeurs indiquées pour le cérium par exemple résultent de calculs qui s'étendent aux trente premiers types de voisins de l'ion origine, comprenant au total 958 ions. La précision atteinte est partout de l'ordre de 1%. La structure antiferromagnétique choisie pour Pr- $\alpha$  est un arrangement (+ + - - + + ...) en plans perpendiculaires à l'axe  $c$  du cristal. Pour le cérium  $\beta$ , nous avons simplement supposé que les spins de deux voisins sont opposés.

D'après les valeurs des sommes, c'est l'arrangement antiferromagnétique qui est le plus stable. L'expérience montre qu'en effet ces trois éléments sont antiferromagnétiques. Rappelons que pour les éléments à structure hexagonale, DE GENNES avait trouvé des sommes peu différentes l'une de l'autre pour plusieurs arrangements, conformément au fait que ces éléments passent de l'état ferromagnétique à l'état antiferromagnétique en fonction de la température.

### 3. Points de Curie et de Néel

La figure 1 résume la situation. La valeur de l'intégrale d'échange a été adaptée aux données expérimentales à l'aide du principe des moindres carrés.

On voit qu'en général la théorie et l'expérience concordent bien. La chaleur spécifique du praséodyme  $\alpha$  ne présente pas de pointe nette, ce qui rend difficile la détermination du point de Néel expérimental.

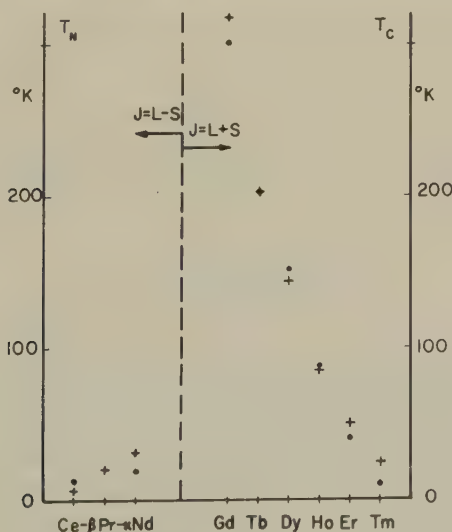


Fig. 1

Points de Curie  $T_C$  et de Néel  $T_N$  de quelques terres rares

+ théoriques    • expérimentaux

#### 4. L'intégrale d'échange

La valeur absolue de l'intégrale d'échange qu'on obtient à l'aide de l'adaptation mentionnée au paragraphe 3 dépend de la validité de la théorie de WEISS. Or, il est bien connu<sup>4)</sup> que cette théorie sous-estime la valeur absolue des interactions. La mesure de la chaleur spécifique du Gd et du Tb permet de déterminer la valeur expérimentale de l'énergie magnétique.

Tabelle  
Energies magnétiques

	$E_m$ expérimentale (cal/mol)	$E_m$ théorique	Différence (%)
Gd	755	690	+ 9
Tb	730	525	+ 28

Les différences ont le signe prévu, mais elles sont inégales, ce qui paraît problématique. La valeur absolue de l'intégrale d'échange déterminée au moyen de l'énergie magnétique expérimentale est  $|I| = 0,314$  eV.

#### 5. Résistivités magnétiques

La résistivité par désordre de spins est donnée par la formule (6)<sup>2)</sup>. Ici encore, tenir compte du couplage spin-orbite nous conduirait à remplacer  $S(S+1)$  par  $(g-1)^2 J(J+1)$ . Les masses effectives en accord avec les résistivités observées sont indiquées dans la figure 2. Nous avons pris  $|I| = 0,314$  eV. La valeur expérimentale de  $\varrho_m$  est mal déterminée dans le cas du néodyme. La figure 2 montre que la formule (6) prise avec  $S(S+1)$  conduit à des masses effectives approximativement constantes.

#### 6. Effets du couplage spin-orbite

Les ions des terres rares produisent plusieurs effets. L'expérience montre qu'ils varient d'une manière surprenante d'un élément à l'autre. La *résistivité magnétique* est proportionnelle à  $S(S+1)$ <sup>6)</sup>. L'élément cérium possède une *transition de la structure électronique*. La phase de basse température se distingue par une densité plus élevée des électrons de conductions. D'après les mesures de GSCHNEIDNER, McDONALD et ELLIOTT<sup>7)</sup> la température de transition diminue avec l'adjonction d'autres terres rares, la décroissance étant proportionnelle à  $S(S+1)$ . D'autre part, les *points de Curie* ou de *Néel* dans les terres rares varient comme  $(g-1)^2 J(J+1)$ . De même, si on ajoute d'autres terres rares au lanthane,

la *température critique* de ce *supraconducteur* diminue<sup>8)</sup> suivant la loi<sup>9)</sup>  $(g - 1)^2 J(J + 1)$ .

Pour comprendre ce comportement, nous considérons un modèle qui contient les électrons de conduction, les spins des ions et leurs moments orbitaux, parmi lesquels agissent les interactions suivantes:

1. l'interaction d'échange entre les spins ioniques et les électrons de conduction,
2. le couplage spin-orbite,
3. les interactions effectives entre les ions ou entre les électrons de conduction.

A cause du mouvement rapide des électrons de conduction, une perturbation du système de ces électrons par les spins suivra le mouvement des spins. Pour cette raison et parce que les interactions 3. sont faibles, nous en tenons compte *dans l'ordre indiqué*.

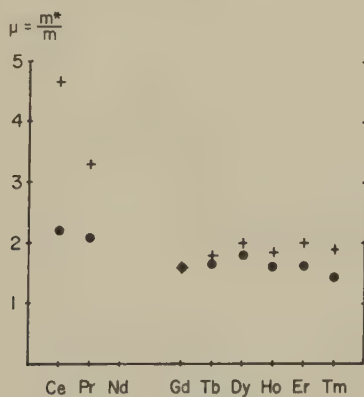


Fig. 2

Masses effectives déduites des résistivités magnétiques

- + avec couplage spin-orbite
- sans couplage spin-orbite

L'interaction entre les électrons de conduction et les spins, traitée en premier lieu, produit une résistivité proportionnelle à  $S(S + 1)$ . L'énergie d'interaction est fonction de la densité des électrons et a une influence sur la transition du cérium. La conséquence de cette interaction est la suivante: à chaque spin ionique s'attache une polarisation localisée des spins électroniques dont la distribution spatiale est donnée par la fonction de RUDERMAN et KITTEL. Elle contient un excès de  $(-I'v\chi/2\beta^2)S$  électrons avec spins parallèles<sup>3)</sup>, où  $\chi$  est la susceptibilité des spins électroniques de PAULI et  $\beta$ , le magnéton de BOHR.

La seconde interaction lie le spin de l'ion au moment orbital, la polarisation électronique suivant le mouvement du spin. Dans le métal le moment magnétique de l'ion est donc modifié par la contribution des électrons de conduction  $\Delta\mu = (-\Gamma v \chi/2\beta) J(g-1)$ . Ce phénomène est analogue à celui qui produit le déplacement de KNIGHT. La formule est en accord qualitatif avec l'expérience<sup>10</sup>). En particulier le moment magnétique des éléments Ce, Pr et Nd, pour lesquels  $J = L - S$ , se trouve réduit dans l'état métallique.

Les interactions faibles qui produisent soit l'ordre magnétique des ions, soit la supraconductivité des électrons, sont considérées en dernier lieu. Le couplage spin-orbite étant déjà effectif, l'influence des ions dépend de  $(g-1)^2 J(J+1)$ . Le modèle esquissé ici permet donc de comprendre ces lois empiriques.

Ce travail a bénéficié de l'intérêt que Messieurs les professeurs G. BUSCH et R. JOST lui ont porté. L'un des auteurs (W. B.) remercie le Verein zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH pour sa contribution financière.

### Bibliographie

- <sup>1</sup>) P.-G. DE GENNES, Comptes rendus 247, 1836 (1958).
- <sup>2</sup>) T. KASUYA, Progr. Theoret. Phys. 16, 45 (1956); 16, 58 (1956).
- <sup>3</sup>) K. YOSIDA, Phys. Rev. 106, 893 (1957).
- <sup>4</sup>) C. KITTEL, Solid State Physics, 2<sup>e</sup> édition, 405 (Wiley).
- <sup>5</sup>) P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, tome VII, premier fascicule (Masson, Paris 1959).
- <sup>6</sup>) R. BROUT et H. SUHL, Phys. Rev. Lett. 2, 387 (1959).
- <sup>7</sup>) K. A. GSCHNEIDNER, JR., R. R. McDONALD et R. O. ELLIOTT, Phys. Rev. Lett. 6, 218 (1961).
- <sup>8</sup>) B. T. MATTHIAS, H. SUHL et E. CORENZWIT, Phys. Rev. Lett. 1, 92 (1958).
- <sup>9</sup>) H. SUHL et B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. 114, 977 (1959).
- <sup>10</sup>) S. H. LIU, Phys. Rev. 123, 470 (1961); Phys. Rev. 121, 451 (1961).

# Untersuchungen zum Mechanismus der Blasenbildung in Freon-12 und Propan durch Rückstosskerne einiger $\alpha$ -Strahler

von **G. Riepe** und **B. Hahn**

Physik-Institut der Universität Fribourg, Schweiz

(15. VIII. 1961)

*Zusammenfassung.* Der Mechanismus der Blasenbildung lässt sich im Fall von Teilchen kleinerer Reichweite als ein «kritischer» Blasendurchmesser durch ein einfaches thermisches Modell beschreiben.

Als ein Beispiel solcher Teilchen wurde die Blasenbildung durch Rückstosskerne vom  $\alpha$ -Zerfall ( $\text{Po}^{210}$ , ThC, ThC') untersucht. Aus den mit einer druck- und temperaturstabilisierten Kammer für  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  zwischen  $30^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$  und für  $\text{C}_3\text{H}_8$  bei  $18,5^\circ\text{C}$  erhaltenen Werten folgt eindeutig, dass die Energiebilanz – worin der Verdampfungsterm den Hauptanteil ausmacht – innerhalb von ca. 5% stimmt.

Die für die Blasenbildung durch Auger-Elektronen von  $\text{A}^{37}$  erhaltenen Ergebnisse können qualitativ durch dasselbe Modell erklärt werden.

*Abstract.* The mechanism of bubble formation in superheated liquids can be described by a simple thermal model for particles whose range is smaller than the 'critical' bubble diameter. The bubble formation by recoils from  $\alpha$ -disintegrations ( $\text{Po}^{210}$ , ThC, ThC') has been investigated for  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  between  $30^\circ\text{C}$  and  $80^\circ\text{C}$  and for  $\text{C}_3\text{H}_8$  at  $18,5^\circ\text{C}$  using a temperature and pressure stabilized bubble chamber. The dependence on the degree of superheat of the bubble formation leads to the conclusion, that the energy needed to form a critical-size bubble (where the evaporation term represents the main part) agrees within 5 per cent with the recoil energy. Values obtained for the bubble formation by Auger-electrons from  $\text{A}^{37}$  can be explained qualitatively by the same model.

## I. Einleitung

Fast alle heute vertretenen Auffassungen über die Bildung von Blasen durch geladene Teilchen stimmen in einer Grundvorstellung überein: Der Energieverlust des Teilchens bewirkt letztlich ein lokales Aufheizen der Flüssigkeit, was zur Bildung einer Blase von submikroskopischer Grösse (Blasenkeim) führt. Ob diese Blase nun zu einer sichtbaren Kugel heranwachsen kann (mit anderen Worten: ob ihre Keim-Grösse «kritisch» wird), ist eine Frage des Überhitzungsgrades der Flüssigkeit – hängt also zum Beispiel davon ab, wie weit eine Blaskammer unter den Gleichgewichtsdruck expandiert wird. Das Kernproblem der Blasenbildung ist



die Energiebilanz; es geht um einen Vergleich der vom Teilchen abgegebenen Energie mit derjenigen, die zur Bildung einer Blase von kritischer Grösse aufzubringen ist.

Die bisher entwickelten Theorien<sup>1-7)</sup> befassen sich fast ausschliesslich mit der Blasenbildung durch Teilchen von weit grösserer Reichweite als ein kritischer Blasendurchmesser – wahrscheinlich eben, weil dieser Fall der normalen Verwendungsweise einer Blasenkommer entspricht. Um hier die für einen Blasenkeim verfügbare Energie berechnen zu können, ist die Kenntnis der räumlichen Energieverteilung (Energiedichte) längs einer Teilchenbahn notwendig. Da diese Energieverteilung jedoch wegen des komplizierten Verhaltens der angestossenen niederenergetischen Sekundärteilchen (hauptsächlich  $\delta$ -Elektronen) bisher bloss näherungsweise bekannt ist, kann nur eine qualitative Übereinstimmung mit experimentellen Werten erreicht werden.

Zur Untersuchung der Energiebilanz ist es sicher aussichtsreicher, gerade den entgegengesetzten Fall zu betrachten: die Bildung einer Blase durch ein niederenergetisches Teilchen, dessen Reichweite mit dem kritischen Blasendurchmesser vergleichbar (oder kleiner) ist – weil hier eine genaue Kenntnis der vom Teilchen geschaffenen Energiedichte nicht erforderlich wird. Dieser Fall hat bisher wenig Interesse gefunden. Einige Experimente, bei denen angenähert solche Verhältnisse vorlagen, sind von GHORMLEY<sup>8)</sup> und BASSI *et al.*<sup>9)</sup> unternommen worden. Die Untersuchungen von GHORMLEY befassen sich mit der Blasenbildung durch Spaltprodukte von  $U^{235}$  und durch die an schnellen Neutronen elastisch gestreuten C-Atome. Da die Reichweiten dieser Teilchen den kritischen Blasendurchmesser um ein Mehrfaches überschreiten, ist eine quantitative Energiebilanz hier nicht möglich.

Der relative Anteil der in der Energiebilanz zu berücksichtigenden Energieterme hängt weitgehend von den Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten und den verfügbaren Teilchenenergien ab.

In dieser Arbeit soll als einfach überschaubarer Fall von Teilchen kleinerer Reichweite als ein kritischer Blasendurchmesser die Blasenbildung durch Rückstosskerne vom  $\alpha$ -Zerfall ( $Po^{210}$ , ThC, ThC') behandelt werden. Vorläufige Resultate sind in einer kurzen Mitteilung beschrieben worden<sup>10)</sup>. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird noch auf einige Experimente zur Blasenbildung durch Auger-Elektronen eingegangen.

## II. Energiebilanz für die Blasenbildung durch Rückstosskerne vom $\alpha$ -Zerfall

Zunächst soll untersucht werden, welche Teilchenart eine kleinere Reichweite als der Durchmesser derjenigen kritischen Blase besitzt, zu deren Bildung die ganze Teilchenenergie verwandt wurde.



Dabei ist zuerst zu klären, was unter der entscheidenden kritischen Grösse überhaupt zu verstehen ist.

Auf eine sphärische Blase vom Radius  $r$  wirkt als Folge der Oberflächenspannung  $\sigma$  ein Druck

$$p = \frac{2\sigma}{r},$$

der nach innen gerichtet ist. Damit eine Blase im Gleichgewicht bestehen kann, muss dieser Druck gerade kompensiert sein durch die Differenz zwischen dem hydrostatischen Druck  $p_s$  der Flüssigkeit und dem Dampfdruck  $p_r$  in der Blase

$$\Delta p = p_r - p_s.$$

Dann gilt als Bedingung für statisches (labiles) Gleichgewicht:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r_c}, \quad (1)$$

womit jeder positiven Druckdifferenz (Überhitzung) ein bestimmter kritischer Radius zugeordnet wird. Eine Blase wächst also von selbst weiter, falls ihr Radius grösser als  $r_c$  ist und schrumpft im umgekehrten Fall wieder zusammen. Das bedeutet: Zur Bildung einer makroskopischen Blase ist nur die zum Wachsen auf kritische Grösse erforderliche Energie  $W_c$  aufzubringen.

Der in der Gleichgewichtsbedingung auftretende Dampfdruck  $p_r$  in der Blase ist nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern ändert sich auch mit dem Radius  $r$ . Nach der Thomsonschen Beziehung (Kapillarkondensation) wird  $p_r$  mit dem Dampfdruck  $p_\infty$  einer ebenen Fläche auf folgende Weise (bezüglich der Voraussetzungen bei der Herleitung siehe VOLMER<sup>11)</sup>) verknüpft:

$$\ln \frac{p_\infty}{p_r} = \frac{M}{R T \varrho_e} \frac{2\sigma}{r}. \quad (2)$$

Darin bedeuten:  $\varrho_e$  die Dichte\*) und  $M$  das Molekulargewicht der Flüssigkeit,  $T$  die absolute Temperatur und  $R$  die Gaskonstante.

In den meisten praktischen Fällen – abgesehen von sehr grossen  $\Delta p$ -Werten – unterscheidet sich  $p_r$  von  $p_\infty$  nur wenig, und man kann den Logarithmus durch das erste Glied seiner Entwicklung ersetzen.

Einer Druckmessung ist naturgemäss immer nur

$$\Delta p' = p_\infty - p_s$$

\*) Für die in verschiedenen Formeln auftretende Flüssigkeitsdichte  $\varrho_e$  kann immer der Gleichgewichtswert eingesetzt werden, da wegen der kleinen adiabatischen Kompressibilität ihr Wert sich zum Beispiel bei einem  $\Delta p'$  von 2 atm um nur ca.  $2 \times 10^{-4}$  ändert.

zugänglich. Dieser Wert lässt sich mittels Beziehung (2) in das  $\Delta p$  umrechnen.

Die zur Blasenbildung nötige Energie muss von einem Teilchen, dessen Reichweite kleiner als der kritische Blasendurchmesser sein soll, in dem subkritischen Flüssigkeitsvolumen abgegeben werden, das später als Dampf die kritische Blase (Volumen  $V_c$ ) ausfüllt. Dieses vom Teilchen aufgeheizte Volumen  $V_{sc} = \varrho_v / \varrho_e V_c$  erreicht eine Längenausdehnung von höchstens  $2 r_c$ . ( $\varrho_v$  bezeichnet die Dampfdichte.)

Eine weitere Voraussetzung verlangt, dass die in  $V_{sc}$  abgegebene Energie während der ganzen Zeit  $\tau_c$ , welche die Blase zum Wachsen auf kritische Grösse gebraucht, in  $V_c$  bleibt. Daraus ergibt sich eine Forderung bezüglich des Abfließens der anfangs nur in  $V_{sc}$  (der Einfachheit halber hier als sphärisch gedacht) enthaltenen Energie. Die in einem Kugelvolumen vom Radius  $r$  gespeicherte thermische Energie fällt durch Wärmeleitung auf  $1/e$  in einer Zeit ab, die gegeben ist durch

$$\tau_w(r) = \frac{r^2 c_e \varrho_e}{4 \lambda_e}, \quad (3)$$

wo  $c_e$  die spezifische Wärme der Flüssigkeit,  $\varrho_e$  ihre Dichte und  $\lambda_e$  ihre thermische Leitfähigkeit bedeuten. Es wird also verlangt, dass die zum Wachsen auf subkritische Grösse benötigte Zeit  $\tau_{sc} \ll \tau_w(r_{sc})$  ist. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass während des Blasenwachstums thermische Energie aufgebraucht wird, ergibt sich in ähnlicher Weise die Bedingung  $\tau_c \leq \tau_w(r_c)$ .

Eine obere Grenze für die Reichweite als Funktion der Energie der gewünschten Teilchen lässt sich aus der Abhängigkeit zwischen einem kritischen Radius  $r_c$  und der zur Bildung des Volumens  $V_c$  benötigten Energie  $W_c$  bestimmen.

Zur Berechnung dieser Energie  $W_c(r_c)$  soll zunächst angenommen werden, dass die subkritische Blase schneller wächst, als die verfügbare Energie weggeleitet werden kann, dass es sich also bei der Blasenbildung um einen adiabatischen Prozess handelt, der erst im Endzustand mit  $r \rightarrow r_c$  zu einem Temperatenausgleich zwischen Blase und umgebender Flüssigkeit führt. Die zum Wachsen auf kritische Grösse benötigte Zeit wird mit dieser Annahme  $\tau_c \approx \tau_w(r_c)$ . Im Blaseninnern kann daher (im Endzustand) mit Gleichgewichtswerten gerechnet werden, obwohl die Flüssigkeit sich noch im metastabilen Zustand befindet. Diese einfache Annahme bedingt einen Minimalwert von  $W_c$ . Wird ausserdem vorläufig noch angenommen, dass der Prozess quasistatisch verläuft, so setzt sich  $W_c$  aus folgenden Termen zusammen:

Die Bildung der Blasenoberfläche erfordert

$$W_1 = 4 \pi \sigma r_c^2. \quad (4)$$

Zur Schaffung des Volumens entgegen dem hydrostatischen Druck  $p_s$  der Flüssigkeit ist ein « $pV$ -Term» nötig von

$$W_2 = \frac{4}{3} \pi r_c^3 p_s. \quad (5)$$

Zur Verdampfung einer der Dampfmasse (von  $V_c$ ) entsprechenden Flüssigkeitsmenge ist eine Energie von

$$W_3 = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \varrho_v h \quad (6)$$

erforderlich, worin  $h$  die Verdampfungswärme bezeichnet.

Wird die Annahme eines quasistatisch verlaufenden Prozesses fallengelassen – was im Falle eines hohen Wertes von  $\dot{r}$  ( $= dr/dt$ ) notwendig wird –, so sind noch einige «dynamische Terme» zu berücksichtigen\*).

Aus den zur Berechnung von  $W_c$  gemachten Voraussetzungen folgte  $\tau_c \approx \tau_w(r_c)$ , woraus sich unter der Annahme, dass  $\dot{r}$  mit wachsendem  $r$  abnimmt, ein Maximalwert von  $\dot{r}_c = \dot{r}(r = r_c)$  abschätzen lässt

$$\dot{r}_c \leq \frac{r_c}{\tau_c} \approx \frac{r_c}{\tau_w} = \frac{4 \lambda_e}{r_c c_e \varrho_e}. \quad (7)$$

Da die wachsende Blase der umgebenden Flüssigkeit radiale Geschwindigkeit und damit kinetische Energie überträgt, muss auch dieser Betrag zu  $W_c$  hinzugerechnet werden. Sieht man die Flüssigkeit als inkompressibel an, so wird dieser Term

$$W_4 = 2 \pi \varrho_e \dot{r}_c^2 r_c^3, \quad (8)$$

der in den meisten Fällen sehr klein gegenüber  $W_1 + W_2 + W_3$  ist.

Mit dem Wert  $\dot{r}_c = r_c/\tau_w(r_c)$  berechnet sich dieser Term zu

$$W_4 = 32 \pi \frac{\lambda_e^2 r_c}{c_e^2 \varrho_e}. \quad (9)$$

Die kinetische Energie des Dampfes kann dagegen vernachlässigt werden.

SEITZ<sup>1)</sup> berücksichtigt darüber hinaus noch einen Energieaufwand zur Überwindung viskoser Kräfte in der Nähe der Blasenoberfläche. Setzt man eine inkompressible Flüssigkeit voraus, so wird dieser Term

$$W_5 = 16 \pi \eta \int_0^{r_c} \dot{r} r dr, \quad (10)$$

\*) Eine eingehende Behandlung des subkritischen Blasenwachstums und eine Diskussion der bezüglich  $\dot{r}$  zu machenden Annahmen – allerdings für kleinere kritische Radien als im später behandelten Fall – findet sich bei SEITZ<sup>1)</sup>.

worin  $\eta$  die Viskosität bedeutet. Wird mit dem in (7) abgeschätzten Maximalwert von  $\dot{r}$  gerechnet, so erhält man

$$W_5 = 64 \pi \eta D_e r_c \quad (11)$$

mit  $D_e = \lambda / \varrho c$ .

Die gesamte zur Bildung einer Blase von kritischer Grösse aufzubringende Energie  $W_c$  ergibt sich als Summe der Anteile  $W_1$  bis  $W_5$ . Wie in Kap. IV gezeigt wird, ist der Beitrag von  $W_4 + W_5$  zu  $W_c$  in den behandelten Fällen vernachlässigbar (ca. 2%), so dass man als Näherungswert für  $W_c$  erhält

$$W'_c = 4 \pi r_c^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r_c^3 (p_s + \varrho_v h) \approx W_c.$$

Da ferner in allen später betrachteten Fällen der Unterschied zwischen  $p_\infty$  und  $p_r$  kleiner als 1% ist (Gleichung (2)), kann man unbedenklich hier

$$p_s \approx p_\infty - \frac{2 \sigma}{r_c}$$

setzen; diese Vernachlässigung ändert den Wert von  $W_c$  um weniger als 0,1%.

Also wird mit hinreichender Genauigkeit

$$W'_c(r_c) = \frac{4}{3} \pi \sigma r_c^2 + \frac{4}{3} \pi (p_\infty + \varrho_v h) r_c^3 \quad (12)$$

eine Gleichung 3. Grades in  $r$ . An einem in Figur 1 wiedergegebenen Beispiel praktisch gewählter Betriebsbedingungen ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$  bei  $29,4^\circ\text{C}$ ) wird deutlich, dass der kubische Term überwiegt; und dies ist der Fall für den ganzen interessierenden Temperaturbereich.

Diese für  $W'_c(r_c)$  erhaltene Gleichung kann man nun als obere Grenze für die Reichweite als Funktion der Energie der gesuchten Teilchenart ansehen; falls deren Energie

$$E = W'_c(r_c)$$

ist, sollte ihre Reichweite

$$R \leq 2 r_c \quad (13)$$

sein.

Wie sich nun zeigen wird, befinden sich unter den Teilchen, welche die Bedingung (13) erfüllen, die Rückstosskerne vom  $\alpha$ -Zerfall (in Fig. 1 sind Werte für  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  bei  $29,4^\circ\text{C}$  eingetragen).

Über die Reichweite von Rückstosskernen gibt es bisher wenig experimentelle Unterlagen (HANNA in SEGRE III<sup>12</sup>), dafür aber eine theoretische Behandlung dieses Problems von N. BOHR<sup>13</sup>), deren Ergebnisse mit Messungen, die sich vor allem mit Rückstosskernen höherer Energie von Kernreaktionen befassen<sup>14</sup>)<sup>15</sup>), ziemlich gut übereinstimmen. Nach dieser

Theorie hängt die Natur des Bremsprozesses von der Geschwindigkeit der Teilchen ab. Die schweren Rückstoskerne vom  $\alpha$ -Zerfall mit einer Kernladungszahl  $z \sim 80$  besitzen wegen ihrer geringen Energie von ca. 2% der  $\alpha$ -Energie nur eine kleine Anfangsgeschwindigkeit von  $1/6 v_0$  – der Bohrschen Geschwindigkeit ( $v_0 = e^2/\hbar$ ). Daher beschreibt BOHR das Abbremsen durch «nuclear collisions» (Stöße mit dem Atom als Ganzes). Die Rückstoskerne verlieren ihre Energie in wenigen Elementarprozessen hauptsächlich durch elastische Streuung im abgeschirmten Coulombfeld des Kerns um grosse Winkel und erfahren daher grosse Reichweite-Schwankungen.

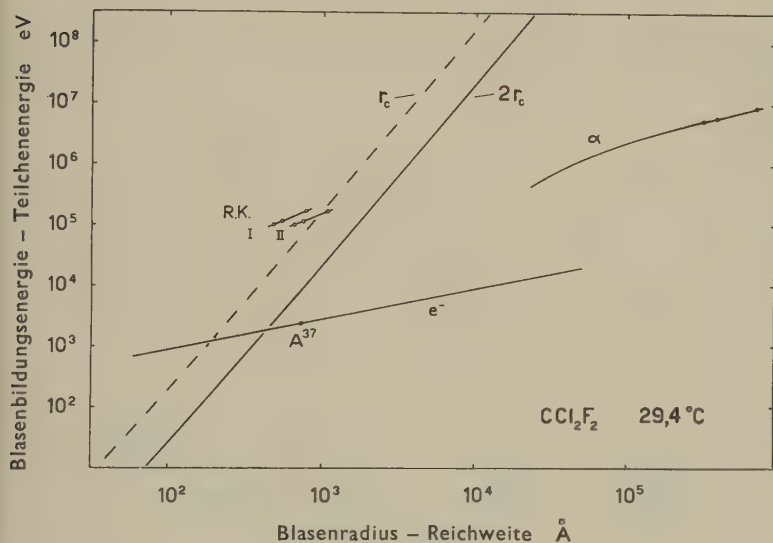


Fig. 1

Abhängigkeit der zur Blasenbildung nötigen Energie  $W_c$  vom Blasenradius  $r_c$  für  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  bei  $29,4^\circ\text{C}$

Energie-Reichweite-Beziehung für Rückstoskerne vom  $\alpha$ -Zerfall von  $\text{Po}^{210}$ ,  $\text{ThC}$  und  $\text{ThC}'$  (R. K. I exp.; R. K. II th.),  $\alpha$ -Teilchen und Elektronen

BOHR erhält als Näherungsausdruck für die mittlere Reichweite

$$R_r = \frac{1}{2 \pi N a_0^2} \frac{1}{z_r^{2/3} z} \frac{M_r}{m} \left( \frac{v_r}{v_0} \right)^2, \quad (14)$$

worin bedeuten:  $M_r$  die Masse des Rückstoskerns,  $v_r$  seine Anfangsgeschwindigkeit und  $z_r$  seine Ladung, weiter  $m$  die Elektronenmasse,  $a_0$  der Bohrsche Radius ( $a_0 = \hbar^2/m e^2$ ),  $z$  die Ordnungszahl des Mediums (der stöchiometrische Mittelwert) und  $N$  dessen Atom-Dichte. Daraus ergeben



sich für die bei der experimentellen Untersuchung verwendeten Rückstosskerne von  $\text{Po}^{210}$ , ThC und ThC' in  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  von  $29,4^\circ\text{C}$  die in Tabelle I aufgeführten Werte.

Nach einer weitergeführten Näherung der Bohrschen Rechnung von LINDHARD und SCHARFF<sup>16)</sup> bzw. einer anderen von NIELSEN<sup>17)</sup>, in der nicht mehr die Masse der bremsenden Atome und ihre Ladung gegenüber  $M_r$  und  $z_r$  als vernachlässigbar klein angesehen werden, erhält man ca. 9% höher liegende Reichweiten (in Fig. 1 R. K. II, und Tab. I).

Zum Vergleich sind einige von COHEN<sup>18)</sup> gemessene mittlere Reichweiten von  $\text{Tl}^{208}$  (dem Rückstosskern von ThC) in Al und Ag nach der Formel von LINDHARD und SCHARFF für  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  umgerechnet worden und ebenfalls in Tabelle I und Figur 1 (R. K. I) eingetragen. Sie liegen durchweg 30% niedriger als die theoretischen Werte von LINDHARD und SCHARFF.

Figur 1 zeigt zum Vergleich die Reichweiten von  $\alpha$ -Teilchen und Elektronen.

In Tabelle I sind ausserdem theoretische Werte der Reichweite-Schwankungen eingetragen, die – weil es sich ungefähr um eine Normalverteilung handelt – in  $\varrho = \sigma/R_r$  ( $\sigma$  = mittlere Schwankung) angegeben werden. Auch bezüglich der Reichweite-Schwankungen besteht gute Übereinstimmung zwischen der Bohrschen Theorie und verschiedenen Messungen<sup>14)15)</sup>.

Tabelle I

$\alpha$ -Strahler			Rückstosskern			Reichweite in Å			Reichweite-Schwankungen $\varrho$	
		$E_\alpha$ MeV		$E_r$ keV	$v_r$ $10^7$ cm/s	BOHR	LIND- HARD SCHARFF	COHEN (exp.)	BOHR	LIND- HARD SCHARFF
RaF	$\text{Po}^{210}$	5,303	$\text{Pb}^{206}$	101,0	3,08	599 (1247)	651 (1146)	391 (688)	0,396 (0,161)	0,250 (0,112)
ThC	$\text{Bi}^{212}$	6,047	$\text{Tl}^{208}$	114,1	3,25	681 (1419)	743 (1310)	446 (786)	0,394 (0,160)	0,249 (0,111)
ThC'	$\text{Po}^{212}$	8,784	$\text{Pb}^{208}$	165,7	3,92	982 (2046)	1067 (1886)	640 (1132)	0,394 (0,160)	0,249 (0,111)
Die aufgeführten Werte für die Reichweiten und Reichweite-Schwankungen beziehen sich auf $\text{CCl}_2\text{F}_2$ bei $29,4^\circ\text{C}$ . Die in Klammern stehenden Zahlen sind für $\text{C}_3\text{H}_8$ bei $18,5^\circ\text{C}$ errechnet worden.										

Die aus der kritischen Blase herauslaufenden  $\alpha$ -Teilchen verlieren auf einer Weglänge (im Anfang ihrer Reichweite), die der Reichweite der Rückstosskerne entspricht, nur 3–5% der Rückstossenergie.



Wie aus Figur 1 ersichtlich, ist somit die in (13) geforderte Bedingung – wonach die Reichweite der Teilchen kleiner sein soll als der kritische Blasendurchmesser – bei den Rückstosskernen vom  $\alpha$ -Zerfall erfüllt.

### III. Experimentelle Methode

Da nach den Resultaten von Kapitel II die Rückstosskerne vom  $\alpha$ -Zerfall der Forderung (13) in den betrachteten Fällen entsprechen, ist zu erwarten, dass die Bildung von Blasen durch monoenergetische Rückstosskerne mit einem definierten  $\Delta p'$ -Wert einsetzt und dass bei weiterer Erhöhung der Druckdifferenz gleich alle entstehenden Rückstosskerne Blasen bilden werden. Die Aufgabe bestand also darin, die Anzahl der von Rückstosskernen während eines konstanten Zeitintervalles (Empfindlichkeitsdauer der Kammer) gebildeten Blasen in Abhängigkeit von  $\Delta p'$  zu bestimmen. Für diese Dauer sollten bei jedem eingestellten  $\Delta p'$ -Wert Temperatur und hydrostatischer Druck völlig konstant bleiben, im Innern der Kammer überall gleich sein und sich bei jeder Expansion reproduzieren lassen.

Das machte den Bau einer druck- und temperaturstabilisierten Kammer, ähnlich der von HAHN *et al.*<sup>19)</sup> beschriebenen erforderlich.

Wegen der kurzen Reichweite der Rückstosskerne war es notwendig, die  $\alpha$ -aktiven Substanzen in gelöster Form in die Kammerflüssigkeit zu bringen. Um über die Lösung der Substanzen Gewissheit zu haben und ausserdem beim Einfüllen eine Adsorption an den Metallteilen möglichst zu vermeiden, war es nötig, eine den  $\alpha$ -Strahler enthaltende Verbindung zunächst in einigen Tropfen einer mit der Kammerflüssigkeit mischbaren Substanz zu lösen.

Die vorgesehenen Kammerflüssigkeiten Freon-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) liessen sich mit Äthylalkohol und Azeton in den erforderlichen Mengen mischen. Da die  $\alpha$ -Strahler  $\text{Po}^{210}$ , ThC und ThC' jeweils in einer Muttersubstanz vorlagen, RaD und ThB, die beide Blei-Isotope darstellen, ging es also um die Herstellung von Bleisalzen, die sich in diesen Substanzen lösen. Als brauchbar erwiesen sich die alkoholische Lösung des basischen Azetates und eine Azeton-Lösung des Nitrates.

Die für die Messungen verwandte, in Fig. 2 dargestellte, zylindrische Kammer hat einen Durchmesser von 6 cm und besitzt ein beobachtbares Volumen von 140 cm<sup>3</sup>. Daneben diente zu Vergleichsmessungen eine rechteckige Kammer von 10,4  $\times$  15,4 cm und 1,3 l Inhalt. Zur Regelung der Temperatur wurde temperaturstabilisiertes Wasser durch verschiedene Bohrungen im Kammerkörper (A in Fig. 2) und den angrenzenden Teilen (B) gepumpt. (Zur Verminderung des aus einseitiger Wärmeabfuhr

resultierenden Temperaturgradienten in der Flüssigkeit war die Kammer isoliert montiert.)

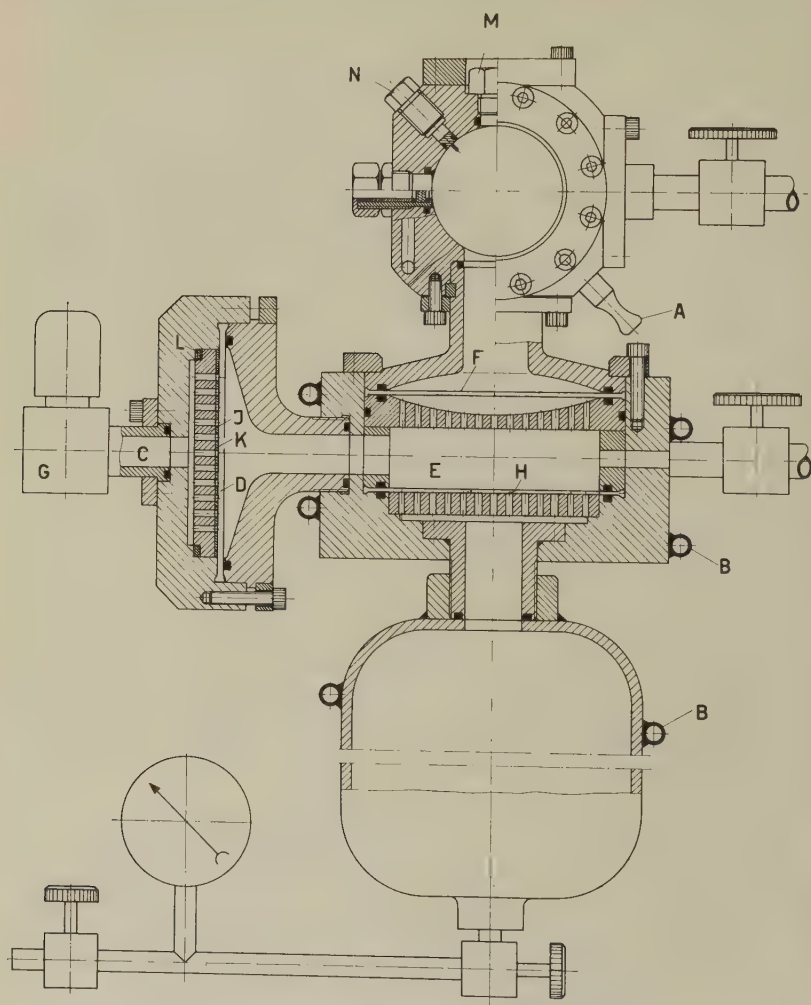


Fig. 2

Druck- und temperaturstabilisierte Kammer von  $140 \text{ cm}^3$

Der Expansionszyklus wurde durch Pressluft betätigt (C), die über eine Membran (D) auf eine Zwischenflüssigkeit ( $E = \text{Äthylalkohol}$ ) und über eine weitere Membran (F) auf die Kammerflüssigkeit drückte und mit magnetischen Ventilen (G) gesteuert werden konnte. Die Stabilisierung des bei einer Expansion erreichten Enddruckes  $p_s$  liess sich nach der

von HAHN *et al.*<sup>19)</sup> verwandten Methode verwirklichen, die für übliche Betriebsbedingungen (Registrierung minimal ionisierender Teilchen) gute Ergebnisse geliefert hatte. Allerdings waren die Anforderungen im vorliegenden Fall etwas höher. Der Druckverlauf sollte möglichst angenäherte Rechteckform besitzen, d. h. die Dauer des Druckabfalls klein gegenüber der «Druckplateau»-Dauer sein. Eines der auftretenden Probleme war die Vermeidung von Oszillationen, die durch das plötzliche Abbremsen der sich expandierenden Flüssigkeit durch die Stabilisiermembran (H) verursacht wurden. Da die Funktionsweise der Stabilisierung es mit sich brachte, dass die Membran des Expansionsteils (D) schon während des Druckplateaus auf ihr Stützsieb (J) schlug, ergab sich damit im ersten Teil des Druckverlaufs eine weitere Quelle für Oszillationen. Diese konnten aber durch Abpuffern des Aufschlages mit einigen Gummilagen (K, L) ausgeschaltet werden. Ein nach diesen Massnahmen bei den interessierenden Betriebsbedingungen erhaltener Druckverlauf ist in Figur 3 wiedergegeben (gemessen mit einem, den Druck in Widerstandsänderungen umwandelnden Geber von CEC-M in Fig. 2). Die erreichten maximalen «Druckplateau»-Längen lagen – je nach dem  $\Delta p'$  – zwischen 50 und 150 ms.

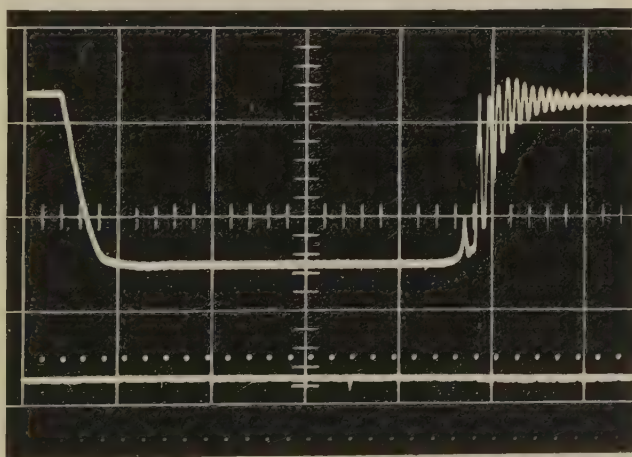


Fig. 3

Druckverlauf in  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  bei  $29,4^\circ\text{C}$  (1,3-l-Kammer)

Abstand der Zeitmarken 10 ms; ein vertikaler Teilstrich entspricht  $0,3 \text{ kg/cm}^2$

Eine einstellbare Verzögerungsschaltung ermöglichte es, den Blitz zum Photographieren der gebildeten Blasen jeweils nach einer bestimmten «Druckplateau»-Länge auszulösen.

Eine typische Aufnahme zeigt Figur 4 ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ); jede Blase entspricht einem Rückstosskern. Bei jeder  $\Delta p'$ -Einstellung wurde eine grössere Zahl solcher Aufnahmen gemacht. Beim Auszählen der Blasen liessen sich störende Randblasen unter Benutzung einer Maske ausschliessen.

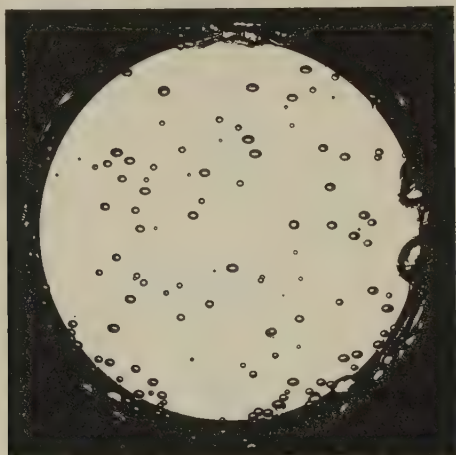


Fig. 4

Blasenbildung an Rückstosskernen in  $\text{C}_3\text{H}_8$  bei  $18,5^\circ\text{C}$

Zwischen der Zahl der gebildeten Blasen und der eingestellten «Druck-plateau»-Länge ist für einen festen  $\Delta p'$ -Wert ein linearer Zusammenhang zu erwarten. Die experimentelle Bestätigung einer solchen Beziehung zeigt ein Beispiel (Fig. 5) für zwei verschiedene Enddrücke  $p_s$ . (Der eingetragene Fehler rührt von der Statistik her.)

Die Bestimmung der Temperatur wurde mit einem Hg-Thermometer vorgenommen, das sich in gutem thermischen Kontakt mit dem Kammerkörper befand – nachdem sich durch Messungen mit einem Thermoelement in der Flüssigkeit (N in Fig. 2) herausgestellt hatte, dass der Temperaturunterschied zwischen Flüssigkeit und Kammerwand klein (bei  $30^\circ\text{C}$  kleiner als  $0,1^\circ\text{C}$ ) bleibt.

Um bei einer Expansion die Abkühlung der Kammerflüssigkeit (durch Entzug von der zum Heranwachsen der Blasen benötigten Verdampfungswärme) niedrig zu halten, wurde gleich nach der Aufnahme wieder komprimiert («schnelle Rekompresseion») und damit auch das Aufsteigen von Blasen eingeschränkt, was sonst bei der Kondensation zu einer Temperaturerhöhung im Oberteil der Kammer geführt hätte. Ausserdem war die Zeit zwischen zwei Expansionen so bemessen, dass die Temperatur der

Flüssigkeit sich wieder auf den Wert der Kammerwand einstellen konnte (ca. 20 sec).

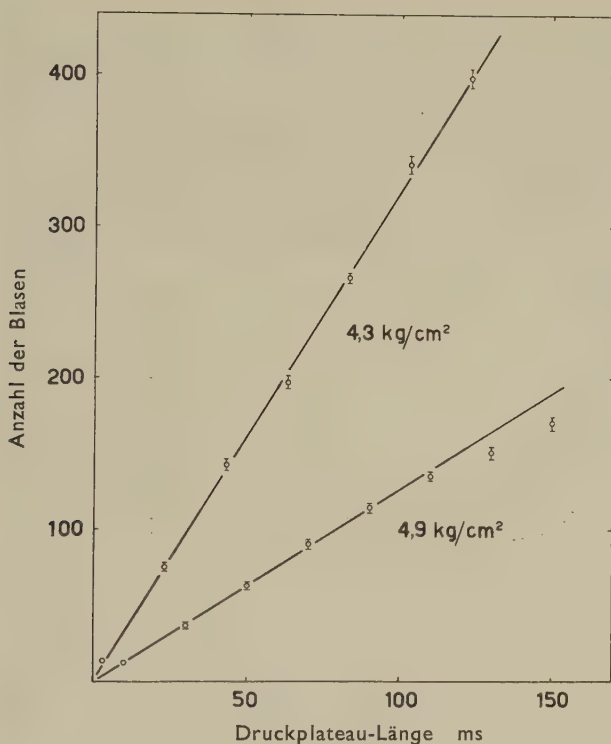


Fig. 5

Abhängigkeit der Blasenanzahl von der Druckplateau-Länge in  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  bei  $29,4^\circ\text{C}$

#### IV. Ergebnisse

Als Kammerflüssigkeiten waren Freon-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) gewählt worden – einmal, weil beide das Arbeiten um Raumtemperatur (und höher) ermöglichen, zum anderen, weil sie sich in ihrer Dichte um einen Faktor 2 unterscheiden und daher (bei sonst gleichem thermodynamischen Verhalten) entsprechend verschiedene Reichweiten der Rückstosskerne bedingen.

Der Reinheitsgrad der verwendeten Flüssigkeiten war:

Freon-12	99,8%
Propan	99,5%



Allen Berechnungen wurden die Tabellenwerte der thermodynamischen Eigenschaften zugrunde gelegt\*).

### Freon-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )

Die Messungen ergaben für die Abhängigkeit der durch Rückstosskerne gebildeten Blasenanzahl  $N_b$  vom Überhitzungsgrad  $\Delta p'$  ( $N_b = f(\Delta p')$ ) den erwarteten stufenförmigen Verlauf; ein Beispiel zeigt Figur 6. Da der Einsatz der Blasenbildung nicht unendlich steil verläuft (die endliche Steigung wird später diskutiert), soll im folgenden unter einem Einsatzzpunkt immer der einer halben Stufenhöhe entsprechende  $\Delta p'_0$ -Wert verstanden werden.

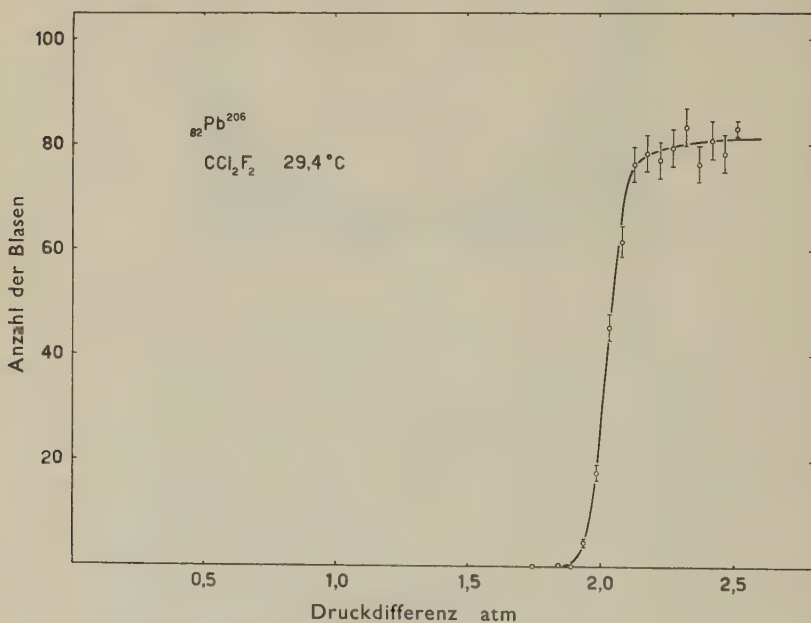


Fig. 6

Blasenbildung durch Rückstosskerne von  $\text{Po}^{210}$  als Funktion der Druckdifferenz in  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  bei  $29,4^\circ\text{C}$

Fig. 6 gibt eine der für  $\text{Pb}^{206}$  (vom  $\text{Po}^{210}$ -Zerfall) in  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  bei  $29,4^\circ\text{C}$  erhaltenen Kurven wieder. Eingetragen ist der statistische Fehler. Aus

\*) Bei Propan wurden die Werte des Handbook of Chemistry and Physics von 1960/61<sup>20)</sup> und bezüglich der Oberflächenspannung die von KATZ und SALTMAN<sup>21)</sup> verwandt; bei Freon-12 konnte das Du-Pont-Datenblatt von 1956<sup>22)</sup> (Genauigkeit besser als 1%) benutzt werden.



dem Mittelwert der Einsatzpunkte dreier solcher Messreihen folgt ein kritischer Radius von  $r_c = 861 \text{ \AA}$ . In diesem Fall ist die Reichweite des Rückstosskerns von  $651 \text{ \AA}$  (den grösseren Wert angesetzt) nicht nur – wie nach (13) verlangt – kleiner als  $2r_c$ , sondern sogar kleiner als  $r_c$ .

Der Einsatzpunkt hängt von der Rückstossenergie ab, wie sich direkt aus Figur 7 entnehmen lässt; dargestellt ist die für die beiden Rückstosskerne  $\text{Ti}^{208}$  und  $\text{Pb}^{208}$  vom ThB-Präparat bei denselben Betriebswerten gemessene Abhängigkeit  $N_b = f(\Delta p')$  – eine Treppenkurve. Beide Einsatzpunkte liegen tiefer als beim  $\text{Pb}^{206}$ , und die entsprechenden Mittelwerte von  $r_c$  zweier gemessener Kurven sind  $901$  und  $1029 \text{ \AA}$ , gegenüber den Reichweiten von  $743$  und  $1067 \text{ \AA}$  (LINDHARD-SCHARFF).

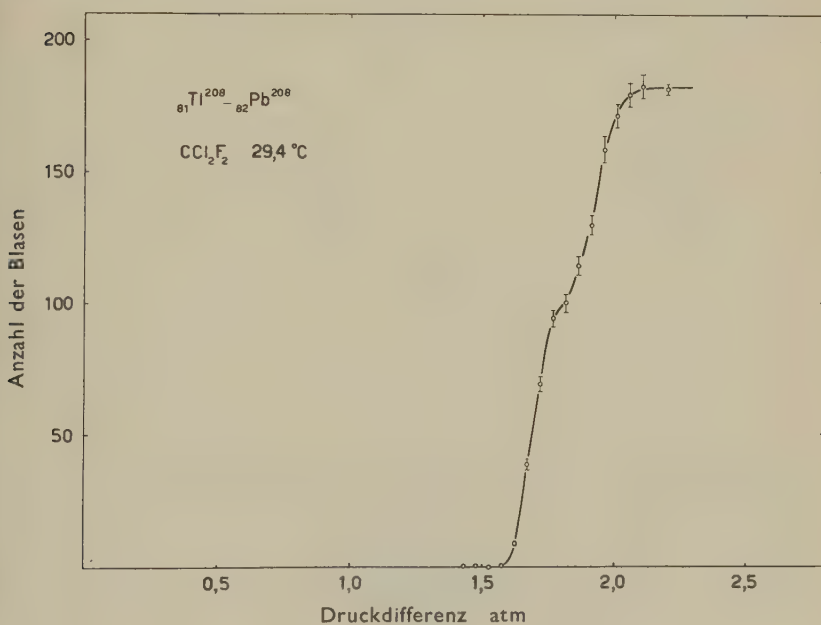


Fig. 7

Blasenbildung durch Rückstosskerne von  $\text{ThC} + \text{ThC}'$  als Funktion der Druckdifferenz in  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  bei  $29,4^\circ\text{C}$

Da nach den Überlegungen von Kap. II die ganze Rückstossenergie zur Blasenbildung verfügbar sein sollte, müssen die verschiedenen Rückstossenergien  $E_r$  von den zugehörigen Einsatzpunkten  $\Delta p'_0$  nach einer Funktion abhängen, die durch (13) gegeben wird. Den Vergleich zeigt Figur 8, wo neben der Funktion  $E_r = W'(\Delta p'_0) \approx W_c(\Delta p'_0)$  (unter Vernachlässigung von  $W_4$  und  $W_5$ ) die experimentellen  $\Delta p'_0$ -Werte eingetragen sind; die auftretenden Abweichungen von der theoretischen Kurve

liegen innerhalb des Fehlers von ca. 2,5% (bez. Mittelwert). (Die mit + bezeichneten Werte stammen von Messungen mit der 1,3-l-Kammer.)

Die von den verschiedenen Termen ( $W_1$  bis  $W_5$ ) zu  $W_c$  gelieferten Beiträge sind im Beispiel von  $\text{Pb}^{206}$  in Tabelle II aufgeführt. Die Aufstellung zeigt, dass es berechtigt war,  $W_4$  und  $W_5$  zu vernachlässigen, und dass als Näherungswert von  $W_c$  der Verdampfungsterm allein schon ausreichen würde.

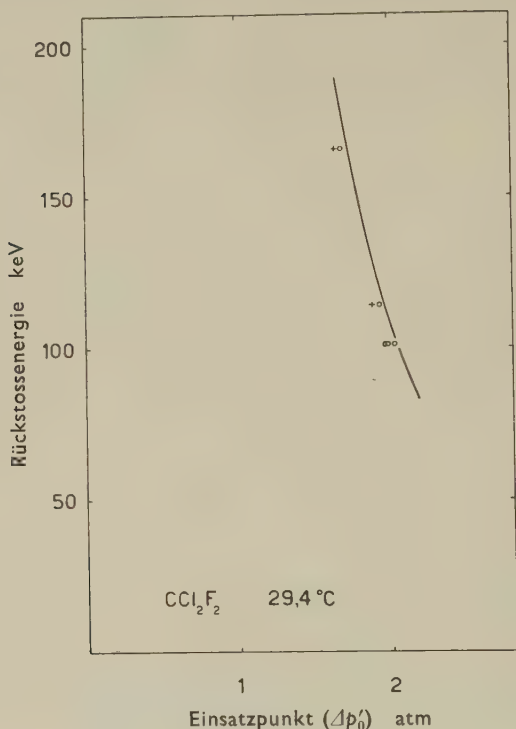


Fig. 8

Rückstossenergie in Abhängigkeit von den Einsatzpunkten der Blasenbildung ( $\Delta p'_0$ ) in  $\text{CCl}_2\text{F}_2$

Um neben der Bildung von Blasen an Rückstosskernen jede andere Möglichkeit einer Blasenentstehung auszuschliessen, wurde der Null-effekt untersucht. Nachdem die Aktivität eines ThB-Präparates in der Kammer abgefallen war (in rund 20 Halbwertszeiten auf ca.  $10^{-6}$  des Anfangswertes), zeigte sich auf insgesamt 10 Aufnahmen keine einzige Blase mehr – gegenüber mehr als 300 Blasen in 100 ms, die sich vorher bei derselben Einstellung gebildet hatten. Als weitere Kontrolle wurden

die zur Präparierung der  $\alpha$ -Strahler benutzten Substanzen allein in die Kammer gebracht. Auch in diesem Fall war keine Blasenbildung zu beobachten.

Die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den nach den Annahmen von Kap. II erwarteten trifft nicht nur für die eine Temperatur von  $29,4^\circ\text{C}$  zu, sondern konnte für  $\text{Pb}^{206}$  ( $\text{Po}^{210}$ -Zerfall) in  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  über einen Temperaturbereich von rund  $50^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden. Wie aus Figur 9 zu ersehen ist, stimmen die gemessenen Einsatzzpunkte innerhalb des Fehlers mit der theoretischen Kurve  $E_r = W'(\Delta p'_0) \approx W_c(\Delta p'_0)$  überein, welche die Abszisse im kritischen Punkt schneidet. Über diesen Temperaturbereich ändert sich die Aufteilung der Energieteile wenig.

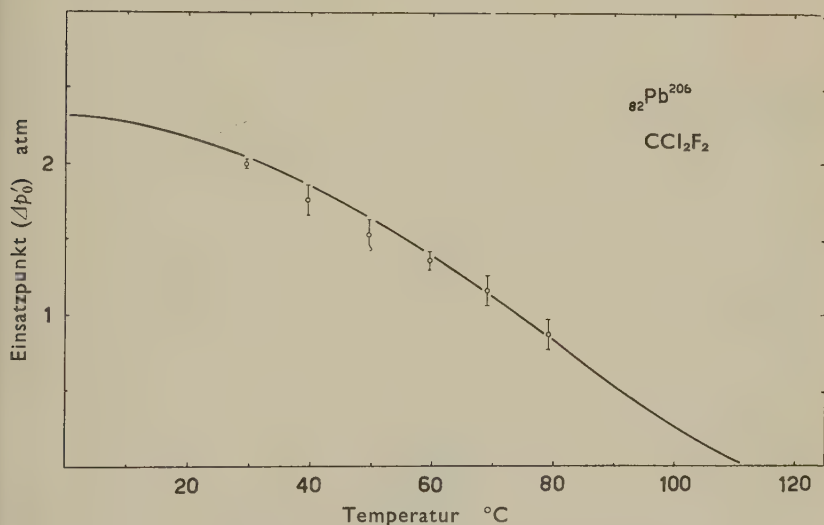


Fig. 9

Einsatzzpunkte der Blasenbildung durch Rückstosskerne von  $\text{Po}^{210}$   
als Funktion der Temperatur in  $\text{CCl}_2\text{F}_2$

Gegenüber der zur Blasenbildung durch Rückstosskerne nötigen Druckdifferenz ist zur Registrierung von Compton-Elektronen ein viel höherer  $\Delta p'$ -Wert erforderlich; für eine Blasendichte von rund  $1,0 \text{ cm}^{-1}$  beträgt er bei  $72^\circ\text{C}$  etwa  $6,8 \text{ atm}$ .

### Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )

Vergleicht man beim Propan – wie für Freon-12 in Figur 1 – die bestimmten thermodynamischen Energien  $W_c$  entsprechenden kritischen Durchmesser mit den Reichweiten der Rückstosskerne (Tab. I), so zeigt

sich, dass die Bedingung (13) gerade noch erfüllt ist. Demgegenüber war beim Freon-12 sogar  $R_r < r_c$ .

Die mit Propan bei 18,5°C erhaltenen Kurven  $N_b = f(\Delta p')$  gleichen denen vom Freon-12 bei 29,4°C völlig – auch bezüglich der Steilheit der Einsätze –, wie aus Figur 10 und Figur 11 ersichtlich wird.

Wegen der thermodynamischen Ähnlichkeit bei den betrachteten Temperaturen weichen auch die drei Einsatzzpunkte ( $\Delta p'_0$ ) und die daraus resultierenden kritischen Radien von 829, 880 und 983 Å nicht stark von den für Freon-12 gefundenen Werten ab.

Tabelle II

		CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> bei 29,4°C		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> bei 18,5°C
Kritischer Radius	$r_c$	860,8 ± 12,7 Å		829,3 ± 19,2 Å
Anzahl Moleküle in $V_c$	$n_c$	$5,55 \times 10^5$		$5,52 \times 10^5$
Geschwindigkeit der Blasenwand (max.)	$\dot{r}_c$	$3,04 \times 10^3$ cm/sec		$\sim 6,1 \times 10^2$ cm/sec
Oberflächenterm	$W_1$	4,9 keV	4,5%	4,3 keV
$pV$ -Term	$W_2$	8,7 keV	8,0%	8,9 keV
Verdampfungsterm	$W_3$	94,7 keV	85,7%	89,0 keV
Kinet. Energie Term	$W_4$	0,3 keV	0,3%	$\sim 0,4$ keV
Viskositätsterm	$W_5$	1,8 keV	1,6%	$\sim 2,6$ keV
Summe aller Terme	$W_c$	110,6 keV	100,0%	$\sim 105,3$ keV
		± 4,8		
Energieverlust der $\alpha$ -Teilchen in $2r_c - R_r$	$\Delta E$	11,6 keV in 1070 Å		2,8 keV in 512 Å
$E_r + \Delta E$	$E_0$	112,6 keV		103,8 keV
Zusammensetzung der zur Blasenbildung durch Pb <sup>206</sup> mit $E_r = 101,0$ keV nötigen Energiewerte. Da im Fall von C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> keine genauen Werte für $\eta$ und $\lambda_e$ vorlagen, sind $W_4$ und $W_5$ und daher auch in geringem Masse $W_c$ mit einer kleinen Unsicherheit behaftet.				

Wie aus Fig. 12 hervorgeht, stimmt auch hier die Energiebilanz. Die Aufteilung der Energieterme ( $W_1$  bis  $W_5$ ) ist ähnlich wie beim Freon-12, wie man aus den für Pb<sup>206</sup> in Tabelle II aufgeführten Werten entnehmen kann.

Da die Reichweite der Rückstosskerne nur einen Bruchteil des kritischen Durchmessers ausmacht, gerät auch vom  $\alpha$ -Teilchen entsprechend  $2r_c - R_r$  ein kleiner Energiebetrag  $\Delta E$  (im Fall von CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> bei 29,4°C ca. 10% der Rückstossenergie, für C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> bei 18,5°C nur etwa 3% – siehe Ta-

belle II) in das kritische Volumen. Unter Berücksichtigung der Summe  $E_r + \Delta E = W_c(\Delta p')$  wird die in Figur 8 und Figur 12 systematisch erscheinende Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Werten verkleinert.

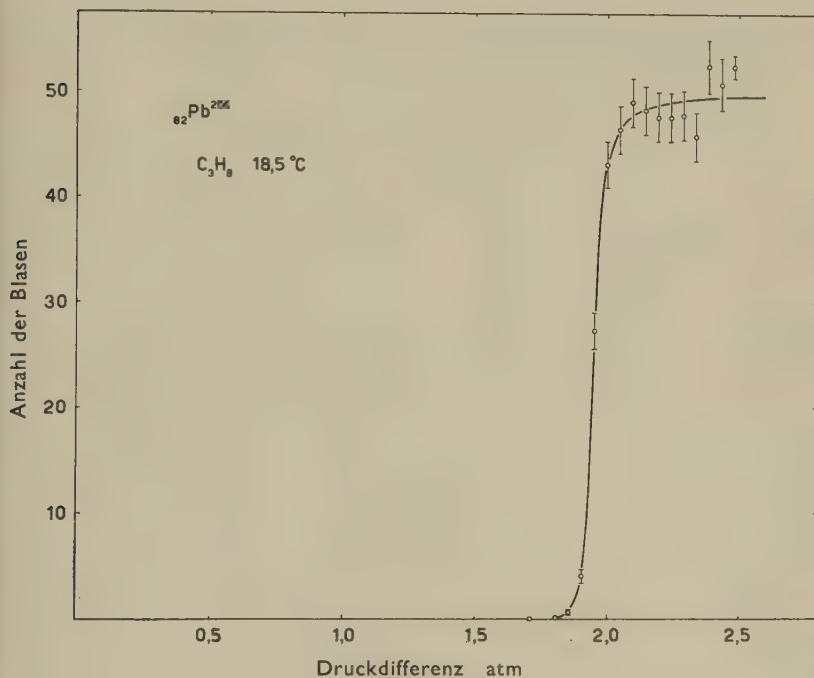


Fig. 10

Blasenbildung durch Rückstoskerne von  $\text{Po}^{210}$  als Funktion der Druckdifferenz in  $\text{C}_3\text{H}_8$  bei 18,5°C

### Korrekturen und Fehler

An den gemessenen Werten waren einige kleine Korrekturen anzubringen, die sich aus folgenden Anteilen zusammensetzten. Der jeweilige Korrekturwert soll immer für einen typischen Fall angegeben werden.

a) Da im Verlauf einer Messreihe infolge von Adsorption der  $\alpha$ -Strahler an den Kammerwänden und wegen der beim ThB-Präparat kurzen Halbwertszeit (10,6 h) ein Verlust von Aktivität auftrat, war eine entsprechende Korrektur erforderlich, die sich aber nach einer für einen Referenzpunkt ( $\Delta p'$ ) erhaltenen Korrekturkurve (ein Beispiel zeigt Figur 13) bewerkstelligen liess. Die aus solch einer Kurve resultierende Halbwertszeit

der Aktivitätsabnahme  $\tau$  setzt sich zusammen aus der des Präparates selbst  $\tau_1$  und der der Adsorption  $\tau_2$  nach

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2},$$

woraus sich im Beispiel des ThB-Präparates mit  $\tau = 4,45$  h (Fig. 13) und  $\tau_1 = 10,64$  h ein  $\tau_2$  von 7,65 h ergibt.

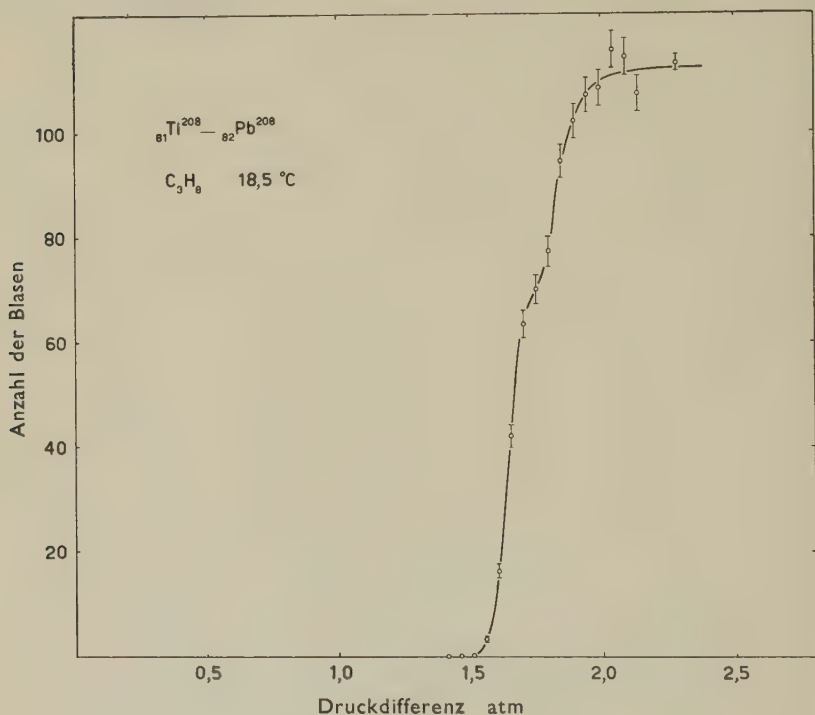


Fig. 11

Blasenbildung durch Rückstosskerne  
von ThC + ThC' als Funktion der Druckdifferenz in  $\text{C}_3\text{H}_8$  bei 18,5°C

b) Eine den Einsatzpunkt direkt beeinflussende Korrektur ergab sich aus der Tatsache, dass die zum Einbringen der  $\alpha$ -Strahler verwandte Lösung eine geringe Änderung (Erhöhung) des Dampfdruckes verursachte, die für  $\text{C}_3\text{H}_8$  bei 18,5°C im Mittel 1,6% betrug. (Der relativ hohe Wert ist wahrscheinlich durch Ioneneffekte bedingt.) Diese Differenz wurde aus Messungen des Dampfdruckes nach jeder Messreihe (unter Vergleich mit der eingefüllten Menge und dem erhaltenen Wert von  $\tau_2$ )



bestimmt, und zwar mit einer Genauigkeit von 0,04 atm. Wegen der geringen hinzugegebenen Menge konnte angenommen werden, dass sich die übrigen thermodynamischen Eigenschaften wie  $\rho_e$ ,  $q_m$ ,  $\sigma$ ,  $h$ , etc. sehr viel weniger ändern als der Dampfdruck.

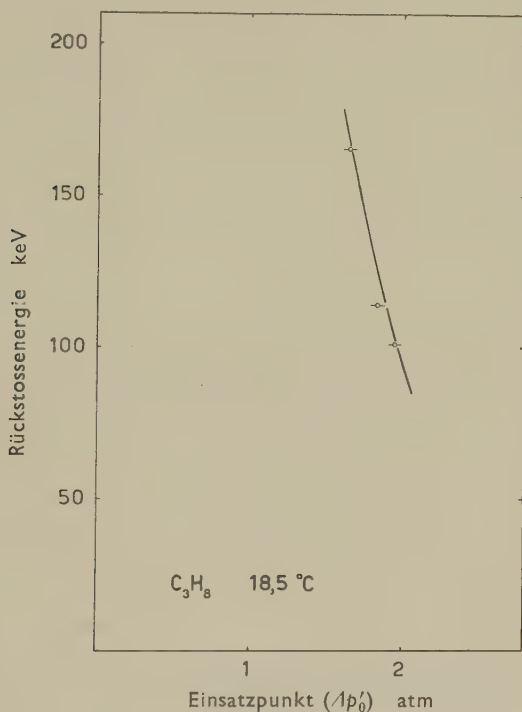


Fig. 12

Rückstossenergie in Abhängigkeit von den Einsatzpunkten der Blasenbildung ( $\Delta p'_0$ ) in  $C_3H_8$

Das zu den Messungen von  $p_\infty$  sowie  $p_v$  benutzte Manometer war ein Präzisionsmanometer vom Bourdon-Typ.

Unter Berücksichtigung aller Fehler wird die Genauigkeit in der Bestimmung der Einsatzpunkte ca. 0,05 atm (Einzelmessung), also rund 2,5%.

c) Nicht alle während einer bestimmten Zeit (Druckplateau-Länge) entstandenen Rückstoskerne führen zu sichtbaren Blasen, da zum Wachsen der Blasen eine gewisse Zeit nötig ist. Von der durch den Zeitpunkt der Blitzauslösung definierten Druckplateau-Länge musste also die zum Wachsen auf sichtbare Grösse benötigte Zeit  $t_0$  abgezogen werden.

Das Wachsen einer Blase von sichtbarer Grösse (Radius  $r$ ) folgt – wie auch theoretisch zu erwarten – einem Verlauf, der durch  $r = at^{1/2}$  gegeben ist ( $a$  = Wachstumskoeffizient). Zur Bestimmung von  $t_0$  wurde bei einem festen  $\Delta p'$ -Wert das  $a$  aus der Abhängigkeit des jeweils grössten Blasenradius  $r$  auf einer Aufnahme von der Druckplateau-Länge  $t$  ermittelt. Die Umrechnung von  $a$  für andere  $\Delta p'$ -Werte liess sich nach einer von BIRKHOFF *et al.*<sup>23)</sup> angegebenen Gleichung – eine Weiterführung der Theorie des Blasenwachsens von PLESSET und ZWICK<sup>24)</sup> – vornehmen.

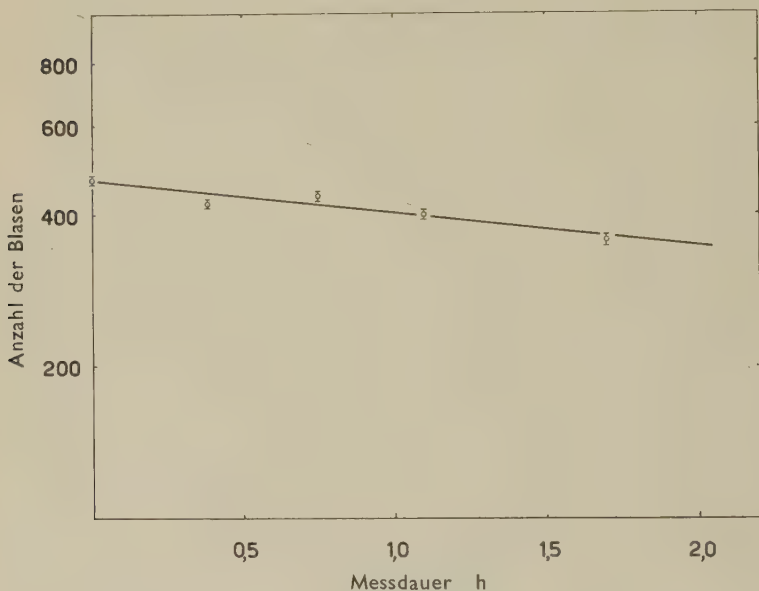


Fig. 13  
Blasenzahl des Referenzpunktes  
(ein fixes  $\Delta p$ ) in Abhängigkeit von der Messdauer

Mit diesen Werten für  $a$  und dem Radius  $r_0$  der kleinsten noch sichtbaren Blasen ergab sich  $t_0$  in Abhängigkeit von  $\Delta p'$ . Die daraus folgende Korrektur für die Druckplateau-Länge betrug im Mittel ca. 1%.

d) Da sich kein völlig rechteckiger Druckverlauf verwirklichen liess und daher ein kleiner Prozentsatz der Blasen, der von  $\Delta p'$  abhängt, schon während des Druckabfalls gebildet wurde, war eine weitere, der vorhergehenden entgegenwirkende Korrektur für die Druckplateau-Länge erforderlich. Ihre Berechnung aus dem photographierten Druckverlauf führte zu Beträgen von ca. 2,5%.

### *Schwankung der Einsatzzpunkte*

Ob die endliche Steilheit der Kurveneinsätze von  $N_b = f(\Delta p')$  – die in allen Fällen (Fig. 6, 7, 10, 11) ungefähr gleiche Werte aufwies – vom Mechanismus der Blasenbildung herrührt oder experimentell bedingt ist, soll im folgenden näher untersucht werden.

Unter der Annahme einer Normalverteilung für die Schwankung der Einsatzzpunkte ergaben sich für diese Kurven (Fig. 6, 7, 10, 11) aus einer normierten Darstellung in einem Wahrscheinlichkeitsnetz\*)  $\varrho$ -Werte von ungefähr 3,5% (wobei  $\varrho$  den Quotienten von mittlerer Schwankung und Mittelwert bedeutet).

Dieser Betrag von  $\varrho$  setzt sich aus experimentell bedingten und vom Mechanismus der Energieabgabe herrührenden Anteilen zusammen

$$\varrho^2 = \varrho_{\text{exp}}^2 + \varrho_M^2.$$

$\varrho_{\text{exp}}$  ist im wesentlichen auf einen noch geringfügigen Temperaturgradienten in der Kammerflüssigkeit ( $\varrho_1$ ) und auf ein nicht völlig konstantes Druckplateau ( $\varrho_2$ ) zurückzuführen (Druckstabilisierung).

Der Temperaturgradient bewirkte bei den für die obere und untere Kammerhälfte getrennt aufgetragenen Beziehungen  $N_b = f(\Delta p')$  eine geringe Aufspaltung der Einsatzzpunkte. Die für die obere und untere Kammerhälfte erhaltenen  $\varrho$ -Werte sind kleiner als der über die ganze Kammer gemittelte Betrag von  $\varrho$ . Als Unterschied zwischen diesen Werten ergibt sich  $\varrho_1$  (Differenz der Quadrate), welches bei 30°C ca. 0,8% beträgt.

Die beschränkte Konstanz des Druckplateaus – der Anteil  $\varrho_2$  – lässt sich direkt aus einem photographierten, kalibrierten Druckverlauf (Fig. 3) entnehmen.  $\varrho_2$  ergab sich im praktischen Fall (bei 30°C) zu ungefähr 1,2%.

Daneben besteht noch die Möglichkeit, aus der in Figur 5 wiedergegebenen Beziehung zwischen Blasenzahl und Druckplateau-Länge etwas über die Grösse von  $\varrho_2$  auszusagen, falls die Messung bei einem  $p_s$ -Wert vorgenommen wurde, der in der Flanke des Kurveneinsatzes von  $N_b = f(\Delta p')$  liegt; die Inkonzanz des Druckplateaus sollte Abweichungen von der Linearität dieser Beziehungen bewirken. Aus der im Beispiel von Figur 5 bei  $p_s = 4,9 \text{ kg/cm}^2$  (einem Wert in der Flanke von  $N_b = f(\Delta p')$ )

\*) Die Einteilung der Ordinate  $y$  ist gegenüber der linearen Abszisse  $x$  gemäss

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp(-t^2/2) dt$$

vorgenommen, so dass eine integrale Gaußsche Verteilung von Daten als Gerade wiedergegeben wird.

gemessenen Kurve folgt nach Umrechnung der Steigungsänderungen in Druckschwankungen für die ersten 120 ms ein  $\varrho_2$  von etwa 1,5%.

Als Summe von  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  ergibt sich damit für  $\varrho_{\text{exp}}$  ein Wert von rund 1,8%, so dass für den Mechanismus der Energieabgabe ( $\varrho_M$ ) noch ca. 2,5% bleiben.

## V. Diskussion der Ergebnisse

Um die experimentelle Bestätigung der in Kap. II unter vereinfachten Annahmen aufgestellten Energiebilanz als gesichertes Ergebnis ansehen zu können, bedürfen diese Annahmen einer näheren Begründung.

Die Anzahl der im kritischen Volumen enthaltenen Moleküle (ca.  $10^6$ , siehe Tabelle II) ist genügend gross, um eine makroskopische Behandlung der Blasenbildung zu rechtfertigen.

In allen Überlegungen war stillschweigend angenommen worden, dass innerhalb einer Zeit, die klein gegenüber  $\tau_c$  ist, die ganze Rückstossenergie in thermische Energie umgewandelt wird. Diese Annahme war insofern berechtigt, als ein hoher Bruchteil vom Energieverlust eines abbremsenden Rückstosskerns in elastischen Stössen abgegeben<sup>13)</sup> und unmittelbar in thermische Energie umgesetzt wird (Abbremszeit für Rückstosskerne  $\sim 10^{-13}$  sec).

Darüber hinaus steht nach der für Flüssigkeiten kleinen Rekombinationszeit  $\tau_R$  (im vorliegenden Fall mindestens eine Grössenordnung kleiner als  $\tau_c$ ) auch der zur Ionen-Bildung verbrauchte restliche Prozentsatz als thermische Energie zur Verfügung. (Eine Diskussion über  $\tau_R$  folgt weiter unten.)

Ein genereller Beweis für die Berechtigung der gemachten Voraussetzungen ergibt sich aus den Messungen selbst. Bei der Aufstellung der Energiebilanz war angenommen worden, dass die ganze Rückstossenergie zur Bildung einer kritischen Blase verfügbar ist. Wenn nun diese Energie schon durch unbedingt zu berücksichtigende thermodynamische Energierterme ( $W_c$  ist ein Minimalwert) aufgebraucht wird – wie die experimentellen Ergebnisse bewiesen haben –, so folgt daraus, dass keine weiteren Energierterme in Betracht zu ziehen sind. Es soll aber nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Blasenbildung noch unbekannte Energierterme eine Rolle spielen, deren Werte sich gegenseitig kompensieren.

Aus den gemessenen Kurven lässt sich ein weiteres Argument dafür folgern, dass die Rückstosskerne ihre ganze Energie im kritischen Volumen abgeben. Ginge nämlich ein Bruchteil von  $E_r$  ausserhalb verloren, so würden wegen der grossen Reichweite-Schwankungen der Rückstosskerne von ca. 30% (Tab. I) die Einsatzzpunkte entsprechend verwischt werden, und die beiden Rückstossenergien der ThB-Quelle liessen sich nicht mehr auflösen.

Gegen die bisherigen Überlegungen hätte man als Einwand die Möglichkeit der Blasenbildung an einer besonders energiedichten Stelle der  $\alpha$ -Spur – wie sie das Maximum der Bragg-Kurve darstellt – anführen können. Dagegen sprechen aber die folgenden Argumente:

a) Der mit diesem Maximum zusammenhängende Energieverlust ist – über eine Länge von  $2r_c$  gerechnet – für  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  mindestens 2mal, für  $\text{C}_3\text{H}_8$  mindestens 4mal kleiner als die Energie des Rückstosskerns, so dass der Einsatzzpunkt von  $N_b = f(\Delta p')$  erst bei einem höheren  $\Delta p'$ -Wert liegen sollte.

b) In diesem Fall dürfte ausserdem der Einsatzzpunkt nicht von der Energie des  $\alpha$ -Strahlers abhängen, da das Maximum der Bragg-Kurve sich nicht mit der  $\alpha$ -Energie ändert.

c) Ein weiteres Gegenargument ergibt sich aus der mit einer Blasenbildung an der  $\alpha$ -Spur verbundenen Schwankung des Energieverlustes (die sich als Schwankung des Einsatzzpunktes bemerkbar machen müsste). Mit dem für  $\text{Pb}^{206}$  in Freon-12 bei  $29,4^\circ\text{C}$  erhaltenen kritischen Durchmesser von  $1027 \text{ \AA}$  (der rund 180mal kleiner als die Reichweite des  $\alpha$ -Teilchens von  $\text{Po}^{210}$  ist) wäre eine Schwankung des Einsatzzpunktes von etwa 4,5% zu erwarten – ein Wert, der doppelt so gross wie das experimentell bestimmte  $q_M$  ist.

Man kann nun versuchen, diese Ergebnisse nach der früheren Ladungstheorie von GLASER<sup>25)</sup> zu erklären.

Zur Bildung des kritischen Volumens – das sich hier aus der Bedingung  $r_c^* - 3 \sigma/2 \Delta p$  ergibt<sup>25)</sup> – wären im Fall von  $\text{Pb}^{206}$  in Freon-12 bei  $29,4^\circ\text{C}$  mit einem  $r_c^*$  von  $646 \text{ \AA}$  etwa 500 Ionen gleicher Ladung notwendig. Verglichen damit reicht die Zahl der vom Rückstosskern (101 keV) gebildeten Ionen völlig aus – sofern die von ihm zur Bildung eines Ionenpaares aufzubringende Energie  $J$  auf folgende Weise abgeschätzt werden kann: Entsprechend den Ergebnissen von JESSE und SADAUSKIS<sup>26)</sup> (für Argon und Helium) soll vorausgesetzt werden, dass auch in Flüssigkeiten ein Rückstosskern ungefähr 4mal mehr Energie zur Bildung eines Ionenpaares aufwenden muss als ein  $\alpha$ -Teilchen. Lässt sich ausserdem mit RICHARDS<sup>27)</sup> und GOLDBURG<sup>28)</sup> annehmen, dass ein  $\alpha$ -Teilchen auch in Flüssigkeiten ca. 30 eV zur Bildung eines Ionenpaares aufbringen muss, so ergibt sich  $J$  zu rund 120 eV. Damit wird die vom Rückstosskern gebildete Ionenzahl ca. 840. (Dass überhaupt noch – entgegen den Annahmen von Kapitel II – Ionen gebildet werden, wäre nach BOHR darauf zurückzuführen, dass die Stossprozesse nicht streng adiabatisch verlaufen<sup>13)</sup>.)

Um elektrostatische Energie  $E^*$  in zur Blasenbildung ausreichenden Beträgen zu schaffen, ist eine Trennung der in genügender Zahl vorhandenen Ionen auf Distanzen, die vergleichbar mit  $r_{ec}$  sind, notwendig. Ein



solcher Prozess kann aber nur dann zustande kommen, wenn sich ein hoher Bruchteil der losgelösten Elektronen von den positiven Ionen wegbewegt und die kinetische Energie der Elektronen (Grössenordnung eV) bzw. der gebildeten negativen Ionen den nötigen Energiewert  $E^*$  aufzubringen vermag. Im praktischen Fall von  $\text{Pb}^{206}$  in Freon-12 führt eine Abschätzung der gesamten kinetischen Energie der Elektronen allerdings zu einem im Vergleich zu  $E^*$  (für den subkritischen Blasenradius gerechnet) viel zu kleinen Wert.

Darüber hinaus verlangt dieser Mechanismus noch ein Weiterbestehen der Ladungstrennung über die ganze Zeit  $\tau_c$ , die eine Blase zum Wachsen auf kritische Grösse gebraucht, und damit eine im Vergleich zu  $\tau_c$  grosse Rekombinationszeit der Ionen  $\tau_R$ . Im Gegensatz zu Gasen ist der Wert von  $\tau_R$  für Flüssigkeiten sehr niedrig; eine Abschätzung liefert mit den Resultaten von GOLDBURG<sup>28)</sup> für die vom Rückstosskern geschaffene Ionenkonzentration von  $n \approx 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  in Propan (gemäss  $\tau_R = 1/n\alpha$ , worin  $\alpha$  der Rekombinationskoeffizient ist) ein  $\tau_R$  von etwa  $3 \times 10^{-10} \text{ sec}$ . Dieser Wert ist im Verhältnis zu der nach Gleichung (3) aus den experimentellen kritischen Radien erhaltenen maximalen Wachstumsdauer  $\tau_c$  von ca.  $10^{-8} \text{ sec}$  um mehr als eine Grössenordnung zu klein. Damit wird ein Fortbestehen der Ladungstrennung über die Zeit  $\tau_c$  sehr unwahrscheinlich.

Bestätigt werden die dieser Abschätzung zugrunde liegenden Werte durch die in verschiedenen Arbeiten zur Jaffe-Theorie (Kolonnen-Ionisation) erwähnten kleinen Rekombinationszeiten<sup>27) 29)</sup>.

Nach diesen verschiedenen Argumenten scheint eine Erklärung der Blasenbildung durch Rückstosskerne mit der Ladungstheorie ziemlich aussichtslos.

### *Blasenbildung durch Auger-Elektronen von $\text{A}^{37}$*

Die Darstellung der Beziehung zwischen der zur Blasenbildung nötigen Energie und der Reichweite der Teilchen in Figur 1 bringt die Frage mit sich, ob nicht auch für niederenergetische Elektronen Experimente der beschriebenen Art unternommen werden können.

Eine zum Studium niederenergetischer Elektronen geeignete Quelle stellt  $\text{A}^{37}$  dar; ausser Rückstosskernen ( $\text{Cl}^{37}$  von 9,7 eV) von der Neutrino-Emission werden nur Auger-Elektronen der K- und L-Schale geliefert. In ca. 85% aller Zerfälle entsteht ein Elektron (K-Schale) von 2,3 keV.

Da die Reichweite dieser Elektronen allerdings etwa zweimal grösser als der zu erwartende kritische Durchmesser ist (Fig. 1), kann ein Experiment bestenfalls die grössenordnungsmässige Übereinstimmung der Teilchenenergie mit der zur Blasenbildung nötigen Energie beweisen. Immerhin lohnt es sich zu erfahren, ob auch in diesem Energiebereich die Energiebilanz wenigstens noch näherungsweise stimmt.



Zur Untersuchung dieser Frage wurde  $A^{37}$  in geringer Konzentration ( $9 \times 10^{-4}$ ) in  $CBrF_3$  (Freon-13 B 1) gelöst und die Messungen unter den in Kap. II beschriebenen Voraussetzungen vorgenommen. Wie auf Grund der starken Vielfachstreuung und Reichweite-Schwankungen zu erwarten, zeigten die erhaltenen Kurven keine scharfen Einsatzzpunkte, sondern entsprachen einer spektralen Verteilung von Energiedichten. Zur Blasenbildung an den 1% aller entstandenen Auger-Elektronen, die die grösste Energiedichte schaffen, war bei  $36,1^\circ C$  eine Druckdifferenz  $\Delta p'$  von 6,14 atm nötig. Diesem Wert entspricht ein kritischer Radius von  $94,6 \text{ \AA}$ , womit zur Bildung des kritischen Volumens eine Energie von  $W_c = 455 \text{ eV}$  erforderlich wird. (Der  $\Delta p'$ -Wert, bei dem für diese  $A^{37}$ -Intensität gerade noch Blasenbildung beobachtet wurde, bedingt bei dieser Temperatur ein  $W_c$  von 524 eV.)

Verglichen mit diesem Betrag ist der Energieverlust des Elektrons über den Durchmesser des sphärisch gedachten subkritischen Volumens ( $94,2 \text{ \AA}$ ) ca. 2mal grösser, was seine Ursache wohl darin hat, dass wegen der bei diesen Energien ausgesprochenen Vielfachstreuung nur ein Bruchteil der Elektronen die Energie im subkritischen Volumen konzentriert.

Dieses Beispiel zeigt, dass auch im Energiebereich von einigen keV die in Kap. II berechneten Energietermine die Verhältnisse noch angenähert wiedergeben.

Für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge sind wir Herrn Prof. Dr. O. HUBER sehr zu Dank verpflichtet. Den Herren Dr. R. N. PEACOCK, E. HUGENTOBLE, P. D. Dr. W. CZAJA und G. W. TENNER danken wir für anregende Diskussionen.

Für die Bereitstellung von Mitteln möchten wir der Kommission für Atomwissenschaft (Schweizerischer Nationalfonds) danken.

### Literatur

- 1) F. SEITZ, *Phys. of Fluids* 1, 2 (1958).
- 2) I. A. PLESS und R. J. PLANO, *Rev. Sci. Instr.* 27, 935 (1956).
- 3) D. A. GLASER, *Handbuch der Physik* 45, 314 (1958).
- 4) G. A. ASKAR'IAN, *Sov. Phys. JETP* 4, 761 (1957).
- 5) P. P. VAVILOV, *Sov. Phys. JETP* 5, 1276 (1957).
- 6) L. BERTANZA, G. MARTELLI und B. TALLINI, *Nuovo Cimento* 5, 940 (1957).
- 7) B. ALFREDSSON und T. JOHANSSON, *Arkiv Fysik* 19, 383 (1961); T. JOHANSSON, *Arkiv Fysik* 19, 397 (1961).
- 8) J. A. GHORMLEY, *J. Nucl. Energy* 6, 300 (1958).
- 9) P. BASSI, G. BRAUTTI und M. CESCHIA, *Nuovo Cimento* 10, 1148 (1959).
- 10) G. RIEPE und B. HAHN, *Helv. Phys. Acta* 33, 540 (1960).
- 11) M. VOLMER, *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden-Leipzig, Th. Steinkopf (1939).
- 12) G. C. HANNA, *Experimental Nuclear Physics III*, ed. by E. SEGRE (J. Wiley and Sons Inc., New York, Chapman and Hall, Ltd., London 1959), p. 177.

- 13) N. BOHR, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math.-fys. Medd. 18/8 (1948).
- 14) L. WINSBERG und J. M. ALEXANDER, Phys. Rev. 121, 518 (1961).
- 15) B. G. HARVEY, W. H. WADE und P. F. DONAVAN, Phys. Rev. 179, 225 (1960).
- 16) J. LINDHARD und M. SCHARFF, private Mitteilung, zitiert von R. B. LEACHMAN und H. ATTERLING, Arkiv Fysik 13, 101 (1957).
- 17) K. O. NIELSON, Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry, ed. by M. L. SMITH (Butterworths Scientific Publications, Ltd., London 1956).
- 18) S. G. COHEN, Proceedings of the Rehovoth Conference on Nuclear Structure, ed. by H. J. LIPKIN (North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1958), p. 580.
- 19) B. HAHN, A. W. KNUDSEN und E. HUGENTOBLE, Nuovo Cimento 15, Suppl. 2, 236 (1960).
- 20) Handbook of Chemistry and Physics, 42nd edition 1960/61 (Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio).
- 21) D. L. KATZ und W. SALTMAN, Ind. Eng. Chem. 31, 91 (1939).
- 22) Thermodynamic Properties of Freon-12, E. I. Du Pont De Nemours, Delaware (1956).
- 23) G. BIRKHOFF, R. S. MARGULIES und W. A. HORNING, Phys. of Fluids 1, 201 (1958).
- 24) M. S. PLESSET und S. A. ZWICK, J. Appl. Phys. 25, 493 (1954).
- 25) D. A. GLASER, Nuovo Cimento 11, Suppl. 2, 361 (1954).
- 26) W. P. JESSE und J. SADAUSKIS, Phys. Rev. 102, 389 (1956).
- 27) E. W. T. RICHARDS, Proc. Phys. Soc. 66A, 631 (1953).
- 28) W. I. GOLDBURG, Phys. of Fluids 1, 353 (1958).
- 29) R. GIBAUD, J. Phys. Radium 19, 17 S (1958).
- 30) D. STROMINGER, J. M. HOLLANDER und G. T. SEABORG, Rev. Mod. Phys. 30, 585 (1958).

# Zur thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse

von **W. Czaja**

(Institut für angewandte Physik der Universität Basel)

(5. IX. 1961)

*Summary.* It is the aim of this paper to show that an unequivocal formulation of a thermodynamic theory of irreversible processes is possible. The conditions to be imposed on entropy and internal energy are given and discussed. It is shown that with the assumptions made, only linear equations between forces and fluxes are possible. Invariance of entropy against transformations of forces and fluxes as well as Onsager-Casimir-Relations are necessary and sufficient to determine the matrix of phenomenological coefficients. In this formulation the theory is shown to apply to a kind of general rearrangement processes. As an application, the minimum condition for the entropy production is solved using variational methods. The corresponding Euler-Lagrange-equations appear to be the initial equations specialised to the stationary case.

## 1. Einleitung

Trotz unbestreitbarer Erfolge und einer zunehmenden Zahl von Anwendungen, welche die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse aufzuweisen hat<sup>1)2)3)7)</sup>, ist an der bestehenden Theorie verschiedentlich Kritik geübt worden<sup>4)5)6)</sup>.

Es soll im folgenden versucht werden, mindestens einigen Einwänden Rechnung zu tragen und eine thermodynamische Theorie irreversibler Prozesse so zu formulieren, dass sowohl die Beziehungen dieser Theorie zur Thermodynamik des Gleichgewichts in Ordnung sind als auch das Vorgehen eindeutig ist.

Dabei müssen wir eine Einschränkung der Anwendungsmöglichkeiten in Kauf nehmen. Immerhin ist der verbleibende Anwendungsbereich der Theorie noch gross, was unsere Untersuchungen als genügend interessant erscheinen lässt.

Viele Überlegungen und Sätze können wir aus der bisherigen Theorie übernehmen (vgl. besonders MEIXNER und REIK<sup>7)</sup>).

Dem Ziel unserer Untersuchungen entsprechend lässt es sich nicht immer vermeiden, dass sich manches, was zuerst neu erscheinen mag, bei genauerer Betrachtung als bereits von anderen Autoren mitgeteilte Überlegungen mit etwas verschiedener Akzentuierung herausstellt. Wir haben uns bemüht, durch genaue Zitate die Situation zu klären.

## 2. Entropie-Erzeugung

Die Probleme im Zusammenhang mit der Existenz der thermodynamischen Grössen bei Abweichungen vom Gleichgewicht sind oft behandelt worden; wir verweisen auf MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> und die dort angegebene Literatur. Auf den Ergebnissen dieser Untersuchungen fussend, nehmen wir im folgenden an, dass sich die Entropie, innere Energie, Temperatur etc. auch bei Abweichungen vom Gleichgewicht definieren lassen.

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems\*) als Funktion der extensiven Variablen  $U$ ,  $V$ ,  $M_j$  besitzt im Gleichgewicht ein Maximum (2. Hauptsatz). Es bedeuten  $U$  = innere Energie,  $V$  = Volumen und  $M_j$  = die Massen der Komponenten  $j$ . Die Abgeschlossenheit hat zur Folge, dass  $dU = 0$  und  $dV = 0$ .

$S$  muss ferner eine homogene lineare Funktion der Variablen  $U$ ,  $V$  und  $M_j$  sein. Führt man spezifische Grössen

$$u = \frac{U}{M}, \quad s = \frac{S}{M}, \quad \frac{1}{\varrho} = \frac{V}{M}, \quad x_j = \frac{M_j}{M}, \quad \sum_j M_j = M \quad (1)$$

ein, so folgt aus

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dM_j \quad (2)$$

mit dem Eulerschen Satz über homogene Funktionen

$$s = \frac{1}{T} u + \frac{p}{T} \frac{1}{\varrho} - \sum_j \frac{\mu_j}{T} x_j, \quad (3)$$

und es gilt weiter

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} d\frac{1}{\varrho} - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dx_j. \quad (4)$$

Führt man «Dichten» anstelle der spezifischen Grössen ein,

$$s' = \varrho s, \quad u' = \varrho u, \quad \varrho_i = \varrho x_i, \quad (5)$$

\*) Abgeschlossen ist ein System dann, wenn es mit der Umgebung weder Energie noch Materie austauscht. Man vergleiche dazu E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamics, North Holl. Publ. Co., Amsterdam 1950, S. 26. In den dort verwendeten Bezeichnungen ist unser abgeschlossenes System durch «adiabatic changes in a closed system with rigid walls» charakterisiert. Man beachte, dass «closed system» hier im Sinne von «closed phase» (vgl. ebenda S. 16) verwendet wird, d. h. ein System mit festgehaltener Zusammensetzung.

\*\*) Es bedeutet  $p$  = Druck und  $\mu_j$  = chemisches Potential der Komponente  $j$ . Wir sehen von äusseren Kräften ab. Sie lassen sich, solange sie konservativ sind, mit den  $\mu_j$  zu neuen Potentialen zusammenfassen, vgl. z. B. das Vorgehen in 1).

so ergibt sich für die Entropieänderung aus (3) und (4)

$$d(\varrho s) = \frac{1}{T} d(\varrho u) - \sum_j \frac{\mu_j}{T} d\varrho_j, \quad (6)$$

eine (3) entsprechende Beziehung lässt sich nicht aufstellen.

Wir bezeichnen die spezifischen Variablen (1) im folgenden mit  $\xi_i$ , die Dichten (5) mit  $\zeta_i$ ; (3), (4) bzw. (6) lauten dann

$$s = s(\xi_i) = \sum_i \frac{\partial s}{\partial \xi_i} \xi_i, \quad ds = \sum_i \frac{\partial s}{\partial \xi_i} d\xi_i, \quad (7)$$

$$\varrho s = s' = s'(\zeta_i), \quad ds' = \sum_i \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} d\zeta_i. \quad (8)$$

Besteht das System aus  $n$  Komponenten, so ist die Zahl der  $\zeta_i$   $n+1$  und die der  $\xi_i$   $n+2$ , wobei die  $\xi_i$  nicht unabhängig sind, sondern  $\sum_j x_j = 1$  zu berücksichtigen ist. Die  $\zeta_i$  sind hingegen voneinander unabhängig. Wir nehmen im folgenden an, dass überzählige Variable eliminiert wurden, die  $\zeta_i$  wie die  $\xi_i$  als voneinander unabhängig zu betrachten sind.

Wir fragen nun nach der zeitlichen Änderung der gesamten Entropie  $S$  eines Systems, das weder abgeschlossen sei noch sich im Gleichgewicht befinde.  $s$  und die  $\xi_i$  bzw.  $s'$  und die  $\zeta_i$  sind im allgemeinen Funktionen des Ortes und der Zeit, d. h. Feldgrößen. Wegen

$$\frac{\partial}{\partial t} S = \frac{\partial}{\partial t} \int s \, dm = \frac{\partial}{\partial t} \int \varrho s \, dv$$

ergibt sich eine Bilanzgleichung für die Entropiedichte \*)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varrho s) + \operatorname{div} \mathbf{J}_s = \vartheta, \quad (9)$$

$dm$  bedeutet ein Massenelement.

Die zeitlichen Änderungen der Variablen  $\zeta_i$  werden durch Bilanzgleichungen der Form

$$\frac{\partial}{\partial t} \zeta_i + \operatorname{div} \mathbf{J}_i = \Gamma_i \quad (10)$$

beschrieben. Ist in (10) die «Quelldichte»  $\Gamma_i \equiv 0$ , so spricht man von einem Erhaltungssatz\*\*).

Durch (10) sind die den  $\zeta_i$  zugeordneten Quellen  $\Gamma_i$  und Ströme  $\mathbf{J}_i$  definiert, die Ströme allerdings nur bis auf einen quellenfreien Anteil  $\operatorname{rot} \mathbf{i}_i$

$$\operatorname{rot} \mathbf{J}_i = \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{i}_i. \quad (10a)$$

\*) Vgl. etwa TRUESDELL and TOUPIN<sup>5)</sup>, S. 468, MEIXNER und REIK<sup>7)</sup>, S. 419 ff.

\*\*) Formal liesse sich (9) als  $\frac{\partial}{\partial t} \zeta_0 + \operatorname{div} \mathbf{J}_0 = \Gamma_0$ ,  $\zeta_0 = s'$ ,  $\mathbf{J}_0 = \mathbf{J}_s$ ,  $\Gamma_0 = \vartheta$  schreiben.



Die Wirbel (10a) der Ströme  $\mathbf{J}_i$  werden durch die im nächsten Abschnitt zu behandelnden linearen Gleichungen festgelegt, sind also nicht willkürlich vorgebar. Mit andern Worten: die  $\mathbf{J}_i$  sind durch (10) und die linearen Gleichungen (14) eindeutig bestimmt.

Die Bilanzgleichungen (10) der Variablen  $\zeta_i$  sind gegeben, die Entropiebilanz (9) ist gesucht. Insbesondere sollen Entropieerzeugung und Entropiestrom durch die für die ablaufenden Prozesse charakteristischen Ströme und Quellen ausgedrückt werden. Aus (8) lässt sich die zeitliche Änderung von  $s'$  berechnen:

$$\frac{\partial s'}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \frac{\partial \zeta_i}{\partial t}. \quad (11)$$

Dieser Beziehung liegt nun aber die Voraussetzung zu Grunde, dass die Entropie auch beim Ablaufen irreversibler Prozesse ein vollständiges Differential bleibt. Dabei ist die Zahl der zur Beschreibung des Zustandes notwendigen skalaren Zustandsvariablen  $\zeta_i$  stets gleich gross wie die, welche zur Beschreibung des betrachteten Systems im Zustand des gehemmten Gleichgewichts ausreicht (DAVIES<sup>4</sup>), S. 328–329).

Aus (11) ergibt sich mit (10)

$$\frac{\partial s'}{\partial t} + \operatorname{div} \left\{ \sum_i \mathbf{J}_i \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \right\} = \sum_i \left\{ \Gamma_i \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} + \mathbf{J}_i, \operatorname{grad} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \right\}. \quad (11a)$$

Durch Vergleich von (11a) mit (9) lassen sich nun Entropiestrom und Entropieerzeugung durch die Grössen  $\mathbf{J}_i$  bzw.  $\Gamma_i$  und  $\operatorname{grad} \partial s' / \partial \zeta_i$  bzw.  $\partial s' / \partial \zeta_i$  ausdrücken, wobei wir als Quellen der Entropie bzw. als Entropieerzeugung den Anteil an der zeitlichen Änderung von  $s'$  bezeichnen, der sich nicht in einen reinen div-Ausdruck umformen lässt. Dies ist bei einer Integration über das Volumen des gesamten Systems der Anteil, der nicht durch einen Strom durch die Oberfläche zustande kommt und mit geeigneten Randbedingungen zum Verschwinden gebracht werden kann.

Von Interesse für unsere weiteren Untersuchungen ist die aus (11a) zu entnehmende Tatsache, dass sich  $\vartheta$  als bilineare Form in den Grössen  $\Gamma_i$  und  $\mathbf{J}_i$  einerseits und  $\partial s' / \partial \zeta_i$  und  $\operatorname{grad} \partial s' / \partial \zeta_i$  andererseits ergibt

$$\vartheta = \sum_i \left\{ \Gamma_i \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} + \mathbf{J}_i, \operatorname{grad} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \right\}. \quad (11b)$$

Wir wollen zunächst noch bemerken, dass Gleichung (11a), die für alles weitere von grundlegender Bedeutung ist, kovariant gegenüber Transformationen des Koordinatensystems ist. Gehen wir von einem systemfesten zu einem mit dem Schwerpunkt des betrachteten Mediums mitbewegten Koordinaten-System über (Schwerpunktgeschwindigkeit  $\mathbf{v}$ ),



so bedeutet dies gleichzeitig eine Transformation  $\xi_i \rightarrow \xi_i$ . Durch Ausrechnen überzeugt man sich leicht, dass aus (11a) für einen mit dem Schwerpunkt mitbewegten Beobachter

$$\varrho \frac{ds}{dt} + \operatorname{div} \left\{ \sum_i \mathbf{J}_i^* \frac{\partial s}{\partial \xi_i} \right\} = \sum_i \left\{ \Gamma_i \frac{\partial s}{\partial \xi_i} + \mathbf{J}_i^*, \operatorname{grad} \frac{\partial s}{\partial \xi_i} \right\}, \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}, \operatorname{grad} \quad (11c)$$

wird. Dabei ist der Wert der Entropieerzeugung  $\vartheta$  wegen (7) invariant.

In (11c) bedeutet  $\mathbf{J}_i^*$  den Strom im mitbewegten Koordinatensystem, definiert durch

$$\varrho \frac{d\xi_i}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{J}_i^* = \Gamma_i. \quad (10b)$$

(10b) folgt aus (10) durch Umrechnung unter Berücksichtigung des Erhaltungssatzes für die gesamte Masse

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} (\varrho \mathbf{v}) = 0 \quad \text{bzw.} \quad \varrho \frac{d(1/\varrho)}{dt} - \operatorname{div} \mathbf{v} = 0.$$

Zwischen den Strömen gilt der Zusammenhang

$$\mathbf{J}_i^* = \mathbf{J}_i - \varrho \xi_i \mathbf{v}.$$

Die Gleichung (9) bzw. (11a) bestimmen die Änderungen der Entropie, und es muss daher notwendig mit ihnen die Aussage des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik, dass die Entropie eines abgeschlossenen Systems nur zunehmen kann, formuliert werden können. Zunächst untersuchen wir die Randbedingungen für ein abgeschlossenes System. Ein derartiges System tauscht mit der Umgebung weder Energie noch Materie aus (vgl. S. 894), es verschwinden somit sämtliche Ströme  $\mathbf{J}_i$  an der Oberfläche. Damit ist die Erhaltung der gesamten Masse des Systems garantiert sowie die Bedingung  $dV = 0$  bezogen auf das gesamte System erfüllt. Hingegen bleibt die innere Energie  $U$  des gesamten Systems im allgemeinen nicht konstant, auch wenn der Energiestrom an der Oberfläche verschwindet, da wir im Quellterm  $\Gamma_u$  die Umwandlungen von z. B. kinetischer Energie in innere Energie (z. B. durch Reibungseffekte) berücksichtigt haben. Man vergleiche dazu die von MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 422 sowie von DE GROOT<sup>9)</sup> S. 134 angegebenen Ausdrücke für die Quellen der inneren Energie. Um die für das Maximum von  $S$  im Gleichgewicht notwendige Bedingung konstanter innerer Energie ( $dU = 0$ ) zu erfüllen, ist daher

$$\Gamma_u = 0 \quad (12a)$$

zu verlangen. Die innere Energie aller von uns betrachteten Systeme muss also erhalten bleiben \*). Erst dann liefert die Randbedingung

$$\mathbf{J}_i /_{\text{Norm., Of.}} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots), \quad (12b)$$

die wir soeben für ein abgeschlossenes System formuliert haben, auch die in der gewöhnlichen Thermodynamik notwendigen Voraussetzungen für das Maximum von  $S$  im Gleichgewicht (vgl. S. 894).

Wir integrieren nun (9) über das gesamte Volumen  $G$  eines im obenstehenden Sinn abgeschlossenen Systems mit der Oberfläche  $B$ , das der Bedingung (12a) genügt. Die Rechnung ist natürlicherweise in einem systemfesten Koordinatensystem auszuführen. Man erhält, da aus (12b) mit

$$\mathbf{J}_s = \sum_i \mathbf{J}_i \frac{\partial s'}{\partial \xi_i}$$

folgt, dass die Normalkomponente von  $\mathbf{J}_s$  an der Oberfläche verschwindet:

$$\frac{\partial}{\partial t} S = \int_G \vartheta \, dv. \quad (12c)$$

Nun erst liefert (12c), wenn  $S$  nur zunehmen soll,

$$\int_G \vartheta \, dv \geq 0 \rightarrow \vartheta \geq 0, \quad (12d)$$

d. h. die Aussage des 2. Hauptsatzes in der Formulierung der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse.

Im Rahmen der hier betrachteten thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse können also ausschliesslich nur solche Vorgänge behandelt werden, bei denen die innere Energie erhalten bleibt. Wir wollen hier keine genaue Diskussion der physikalischen Konsequenzen von (12a) durchführen. Immerhin sei soviel bemerkt, dass die schwerwiegendste Folge von (12a) der Verzicht auf die Beschreibung sämtlicher Reibungseffekte ist. Im Gegensatz zu den Reibungseffekten liefern z. B. Diffusion, Wärmeleitung und innere Umwandlungen keinen Beitrag zu den Quellen der inneren Energie.

Die Voraussetzungen, welche zur Aufstellung der Gleichung (11) von wesentlicher Bedeutung sind, können zusammen mit der Erhaltung der inneren Energie (12b) so interpretiert werden, dass die hier dargelegte

\*) Man könnte hier daran denken, als Variable statt der inneren Energie die gesamte Energie einzuführen, die erhalten bleibt. Dem stehen jedoch die zur Ableitung von (11) notwendigen Voraussetzungen entgegen, die verlangen, dass die Funktion  $S$  im Gleichgewicht wie bei Abweichungen vom Gleichgewicht dieselbe ist.

Theorie in einem allgemeinen Sinn Umordnungserscheinungen beschreibt. Diese Annahmen bedeuten nämlich, dass wir die Nichtgleichgewichtszustände durch Einführen einer geeigneten Anzahl von Hemmungen zu einem gehemmten Gleichgewicht «einfrieren» können. Der tatsächliche Ablauf der Vorgänge, bis das Gleichgewicht erreicht wird, erscheint dann als Folge der Beseitigung der Hemmungen, vergleiche dazu DAVIES<sup>4)</sup>, S. 329. Das thermodynamische Gleichgewicht stellt sich ein, wenn bei konstanter innerer Energie passende Umordnungen stattgefunden haben. Damit scheint uns diese Theorie in einer befriedigenden Weise charakterisiert zu sein.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass wegen der Erhaltung der inneren Energie nun gewisse Schwierigkeiten, die bei der Formulierung des Energiesatzes auftreten und die von TRUESDELL und TOUPIN<sup>5)</sup> S. 613 hervorgehoben wurden, verschwinden. Als Beispiel erwähnen wir hier die von MEIXNER stammende Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen in Metallen, wie sie in Band 5 der Vorlesung von A. SOMMERFELD wiedergegeben ist<sup>\*)</sup>. Setzt man dort als Energiesatz

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varrho u) + \operatorname{div} \mathbf{W} = 0,$$

so liefert jetzt die Theorie von selbst den richtigen Ausdruck für den Energiestrom  $\mathbf{W}$ . Gleichzeitig tritt dann der Peltierkoeffizient zusammen mit dem elektrochemischen Potential auf, und die durch eine Trennfläche zwischen zwei Metallen transportierte Energie wird automatisch gleich: Differenz der Peltierkoeffizienten mal elektrische Stromstärke.

### 3. Beziehungen zwischen Kräften und Strömen

Aus Gründen der bequemerem Schreibweise führen wir zunächst einige Abkürzungen ein. Es ist üblich, die in der Entropieerzeugung  $\vartheta$  (11b) stehenden Grössen  $\Gamma_i$  und  $\mathbf{J}_i$ , die man wegen (10) bzw. (10b) als «dynamische Parameter» bezeichnen kann, verallgemeinerte Ströme zu nennen. Die zu ihnen konjugierten «statischen Parameter»  $\partial s' / \partial \zeta_i$  bzw.  $\operatorname{grad} \partial s' / \partial \zeta_i$  nennt man verallgemeinerte Kräfte.

Man hat zwischen skalaren und vektoriellen Kräften und Strömen zu unterscheiden

$$\begin{aligned} J_i &= \Gamma_i, & X_i &= \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i}, \\ \mathbf{J}_i &= \mathbf{J}_i, & \mathbf{X}_i &= \operatorname{grad} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i}. \end{aligned} \tag{13}$$

<sup>\*)</sup> Gleiches gilt für das Vorgehen in <sup>1)</sup>.

Die Entropieerzeugung  $\vartheta$  als positiv definite bilineare Form in den Kräften und Strömen wird mit (13)

$$\vartheta = \sum_i \{J_i X_i + J_i, X_i\}.$$

Aus der Existenz dieser bilinearen Form  $\vartheta$  in den Kräften und Strömen folgen, wie im Anhang bewiesen wird, homogen lineare Gleichungen zwischen diesen Strömen und Kräften. Diese Gleichungen liefern die notwendigen Aussagen dafür, dass beim Verschwinden der Kräfte im thermodynamischen Gleichgewicht ebenfalls alle Ströme null sind\*). Ferner spiegeln sich in diesen Gleichungen die Eigenschaften der betrachteten Materie wieder, es sind sogenannte constitutive equations, vgl. TRUESDELL and TOUPIN<sup>5)</sup> S. 700. Die Tatsache, dass nur lineare Abhängigkeiten zwischen Kräften und Strömen möglich sind, hängt mit den Bedingungen zusammen, die wir im 2. Abschnitt für die Entropie als Funktion der Zustandsvariablen bei Abweichungen vom Gleichgewicht ausgesprochen haben.

Die Zuordnung linearer Gleichungen zu einer bilinearen Form ist nun aber nicht eindeutig im Gegensatz zum umgekehrten Fall: Jedem linearen Gleichungssystem ist eindeutig eine bilineare Form zugeordnet (vgl. z. B. COURANT-HILBERT<sup>8)</sup> Bd. 1, S. 10 ff.) Im restlichen Teil dieses Abschnittes befassen wir uns mit der Beseitigung dieser Willkür bei der Bestimmung der Koeffizienten-Matrix der homogenen linearen Beziehungen zwischen Strömen und Kräften. Dies geschieht in zwei Schritten. Zunächst werden wir anstreben, dass sich die Symmetrie der Koeffizienten-Matrix beim Übergang von einem zu einem zweiten gleichwertigen System von Kräften und Strömen nicht ändert. Anschliessend werden wir zeigen, wie die Symmetrieeigenschaften selbst der Koeffizientenmatrix festgelegt sind. Damit sind dann die linearen Gleichungen zwischen Kräften und Strömen eindeutig, d. h. die Koeffizienten mit ihren Vorzeichen aus Experimenten eindeutig bestimmbar.

Das der Bilinearform  $\vartheta$  zugehörige lineare Gleichungssystem, der «lineare phänomenologische Ansatz», zwischen Kräften und Strömen laute

$$J_i = \sum_k l_{ik} X_k, \quad J_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad **)$$

Dabei haben wir bereits berücksichtigt, dass in einem isotropen Medium Skalare nicht linear von Vektoren und umgekehrt abhängen können (vgl.

\*) Es sei darauf hingewiesen, dass diese Aussage aus (10) bzw. (10b) alleine nicht folgt.

\*\*) Wir setzen stets stillschweigend voraus, dass die Reziproken der von uns verwendeten Matrizen existieren.

MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 427, TRUESDELL und TOUPIN<sup>5)</sup> S. 644, DE GROOT<sup>9)</sup> S. 156).

Da die Zuordnung der linearen Gleichungen (14) zu  $\vartheta$  nicht eindeutig ist, sind die Beziehungen (14) mit allen aus diesen durch lineare Transformationen (mit konstanten Koeffizienten)

$$\begin{aligned} J'_l &= \sum_j a_{lj} J_j, & X'_m &= \sum_n b_{mn} X_n, \\ J'_l &= \sum_j A_{lj} J_j, & X'_m &= \sum_n B_{mn} X_n \end{aligned} \quad (15)$$

hervorgehenden gleichberechtigt. Aus den allgemeinen Transformationen (15) sind nun aber bestimmte «Zulässige» durch die Forderungen

1. Es muss die Entropieerzeugung invariant bleiben (MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 432).
2. Es muss die Entropie  $s'$  invariant bleiben (DAVIES<sup>4)</sup> S. 334, HOOYMAN *et al.*<sup>10)</sup>, COLEMAN und TRUESDELL<sup>6)</sup>).

auszusondern.

Während die erste Forderung trivialerweise erfüllt sein muss, ist die Notwendigkeit der zweiten nicht ganz so offensichtlich. Man erkennt jedoch sofort anhand von (10) und (10b), dass Transformationen (15) ebenfalls die  $\zeta_i$  bzw.  $\xi_i$  transformieren und damit wegen (11) die Entropie beeinflussen. Es ist daher notwendig zu verlangen, dass jede beliebige Wahl von Kräften und Strömen weder den Wert der Entropie verändert noch auf neue Variable  $\zeta_i^+$  bzw.  $\xi_i^+$  führt, in denen bei einem abgeschlossenen System mit (12b) entsprechenden Randbedingungen die Entropie im Gleichgewicht kein Maximum ist.

Man zeigt mit (11a) bzw. (11c) und (15a), dass in der Invarianzbedingung für die Entropie diejenige für die Entropieerzeugung enthalten ist. Es muss die zweite, schärfere der beiden Bedingungen erfüllt sein, d. h. die Entropie bei Transformationen (15) unverändert bleiben. Dies hat für die Koeffizienten der Transformationsbeziehungen (DAVIES<sup>4)</sup> S. 334, HOOYMAN *et al.*<sup>10)</sup>, COLEMAN und TRUESDELL<sup>6)</sup>)

$$a = \tilde{b}^{-1}, \quad A = \tilde{B}^{-1} \quad (15a)$$

zur Folge\*), wenn  $\tilde{b}^{-1}$  die reziproke der transponierten Matrix  $b$  bedeutet.

Mit der Nebenbedingung (15a) haben nun die Transformationen (15) die wichtige Eigenschaft, dass sie die Symmetrie der Koeffizientenmatrizen  $l$  und  $L$  nicht ändern (MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 434, COLEMAN und TRUESDELL<sup>6)</sup>). D. h. eine einmal vorgegebene Symmetrie der Matrizen  $l$  und  $L$  bleibt auch bei Transformationen (15) wegen (15a) erhalten.

\*) Sogenannte Meixner-Bedingung, vgl. DAVIES<sup>4)</sup> S. 334.



Um auch die restliche Willkür bei der Festlegung der linearen Gleichungen zu beseitigen, argumentieren wir wie folgt:

Mit (13) und den linearen Gleichungen (14) lässt sich die Entropieerzeugung  $\vartheta$  als quadratische Form in den Kräften schreiben. Nun ändert sich bekanntlich der Wert der quadratischen Form nicht, wenn man zu den Koeffizienten-Matrizen  $l$  und  $L$  beliebige schiefsymmetrische Anteile addiert. Transformationen, welche die Symmetrieeigenschaften der Matrizen  $l$  und  $L$  ändern, sind, wie wir gesehen haben, durch die Bedingungen (15a) ausgeschlossen. Die Symmetrieeigenschaften von  $l$  und  $L$  bleiben erhalten. Damit ist jedoch noch nichts über die Symmetrieeigenschaften selbst ausgesagt.  $l$  und  $L$  sind nur bis auf additive schiefsymmetrische Anteile bestimmt, also nicht eindeutig gegeben\*).

Diese letzte Unbestimmtheit wird nun durch die Onsager-Casimir-Beziehungen (oder entsprechende Bedingungen) beseitigt. Sie verlangen von den Matrizen  $l$  und  $L$ , dass sie je nach den Symmetrieeigenschaften bezüglich Zeitumkehr der zugehörigen Kräfte symmetrisch oder antisymmetrisch sind und antisymmetrische bzw. symmetrische Unter-matrizen haben (vgl. z. B. MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 426). Nunmehr sind die linearen Gleichungen (14) eindeutig gegeben.

Es ist bemerkenswert, dass die thermodynamische Theorie irreversibler Prozesse auf Symmetrie-Aussagen von der Art der Onsager-Casimir-Beziehungen nicht verzichten kann, solange sie Anspruch auf Eindeutigkeit erhebt.

Die Gültigkeit der Onsager-Casimir-Beziehungen sehen wir unter Hinweis auf die Untersuchungen von MILLER<sup>11)</sup> als durch die Erfahrung bestätigt an. Neben den Onsager-Casimir-Beziehungen treten weitere Symmetriebedingungen auf, wie sie zum Beispiel bereits zur Aufstellung der Gleichungen (14) verwendet wurden.

COLEMAN und TRUESDELL<sup>6)</sup> heben hervor, dass für jede Wahl von Kräften und Strömen bewiesen werden müsste, dass sie «Onsagersch» ist, d. h. dass die Onsager-Casimir-Beziehungen auf die entsprechenden Koeffizienten angewendet werden können. In unserem Fall müsste der Beweis nur für die  $X_i$ ,  $\mathbf{X}_i$  und  $J_i$ ,  $\mathbf{J}_i$  geführt werden. Für alle mit (15) und (15a) daraus ableitbaren Variablen ist diese Forderung dann von selbst erfüllt. Wir wollen hier diesen Beweis nicht erbringen, vermuten jedoch, dass unsere Kräfte und Ströme (13) die Forderung von COLEMAN und TRUESDELL erfüllen.

Die in diesem Abschnitt erfolgte formale Begründung der linearen Beziehungen zwischen Kräften und Strömen steht im Gegensatz zur üblichen anschaulichen Einführung dieser linearen Zusammenhänge. Sie bedeutet jedoch nicht die allgemeine Gültigkeit derartiger linearer Be-

\*) Eine ähnliche Bemerkung findet sich bereits bei CASIMIR<sup>12)</sup> S. 347.



ziehungen. Vielmehr lassen sich andere als lineare Beziehungen zwischen Kräften und Strömen nicht sinnvoll in dieser Theorie behandeln, und daraus folgt eine Beschränkung des Anwendungsbereichs des gesamten Formalismus.

Wir weisen darauf hin, dass die soeben behandelten Fragen nichts mit der Eindeutigkeit der Definition der Ströme (Bedingung für  $\text{rot } \mathbf{J}_i$  siehe Abschnitt 2) zu tun hat. Eine derartige Bedingung wird bereits durch die Eigenschaften der Kräfte selber festgelegt und nicht erst durch die Symmetrieeigenschaften der Koeffizienten-Matrix, solange wir konstante oder vom Ort höchstens schwach abhängige Koeffizienten annehmen. In vielen Fällen sind die Kräfte Gradienten skalarer Potentiale. Aus den linearen Gleichungen (14) folgt dann bei ortsunabhängigen Koeffizienten  $\text{rot } \mathbf{J}_i = 0$ . Das Verschwinden der Wirbel von  $\mathbf{J}_i$  ist somit keine freie Bedingung mehr.

Abschliessend untersuchen wir als Beispiel für die Bedeutung der Bedingung (15a), welche für lineare Transformationen zwischen Kräften und Strömen gelten muss, die in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> verwendeten Transformationen. Durch Ausrechnen kann man zeigen, dass nur die erste Transformation in <sup>1)</sup> S. 10 von den Kräften  $-1/T \text{ grad } T$ ,  $\mathbf{X}_n$ ,  $\mathbf{X}_p$  auf neue Kräfte  $-1/T \text{ grad } T$ ,  $1/2 (\mathbf{X}_n + \mathbf{X}_p)$ ,  $1/2 (\mathbf{X}_n - \mathbf{X}_p)$  zu der hier behandelten «erlaubten» Klasse gehört. Die beiden anderen Transformationen in <sup>1)</sup> S. 10 und S. 14 sind in unserem Sinne nicht zulässig. Obwohl sie die Entropie-Erzeugung invariant lassen, erfüllen sie nicht die Bedingung der Invarianz der Entropie. Dies hat zur Folge, dass die Symmetrie der Koeffizientenmatrix der transformierten linearen Beziehungen auf Grund thermodynamischer Prinzipien *nicht* vorausgesagt werden kann. Selbstverständlich sind die ausgeführten Transformationen als Rechenoperationen möglich, und insofern ändern die hier gemachten Feststellungen nichts an den Ergebnissen von <sup>1)</sup>. Allerdings bedarf die in <sup>1)</sup> S. 4 geäußerte Behauptung: «unter Kräften verstehen wir allgemein die einem bestimmten Problem angepassten unabhängigen Variablen» einiger Einschränkungen im Hinblick auf die Ergebnisse dieses Abschnittes.

#### 4. Stationäre Zustände

Als eine Anwendung der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse untersuchen wir im folgenden die Eigenschaften stationärer Zustände. Insbesondere werden wir uns mit dem Zusammenhang der Zustände minimaler Entropie-Erzeugung mit den stationären Zuständen eines Systems befassen.

Derartige Untersuchungen sind aus der Literatur bekannt (vgl. die Darstellung in MEIXNER und REIK<sup>7)</sup> S. 455).

Das von uns verwendete Beweisverfahren ist bereits früher von THOR A. BACK<sup>13)</sup> auf eindimensionale Diffusionsprobleme angewandt worden. Später hat BROWN<sup>14)</sup> (vgl. besonders S. 778) im Rahmen einer Thermodynamik stationärer Zustände aus dem Variationsprinzip (16) für die von ihm verwendeten Planckschen Potentiale Gleichungen in der Form von (18) erhalten. Diese Rechnungen erlangen jedoch ihre volle Tragweite erst dann, wenn der im 2. Abschnitt aufgestellte allgemeine Formalismus verwendet wird. Ferner sei erwähnt, dass GLANSDORFF<sup>15)</sup> und KIRKALDY<sup>16)</sup> ebenfalls Extremalprobleme untersucht haben, die mit dem Minimum der Entropie-Erzeugung verknüpft sind.

Wir betrachten

$$\int_G \vartheta \, dv = \text{Min.}, \quad \vartheta = \vartheta \left( \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i}, \text{grad } \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \right) \quad (16)$$

als Variationsproblem. Die Integration erstreckt sich auf ein Gebiet  $G$  mit der Berandung  $B$ . Auf dem Rand  $B$  sind die Werte von  $(\partial s'/\partial \zeta_i)$  und/oder  $\text{grad } (\partial s'/\partial \zeta_i)$  vorgeschrieben. Bei dem Extremalproblem (16) werden alle im Volumen  $G$  erklärten Funktionen  $(\partial s'/\partial \zeta_i)$  – als Funktionen von  $x, y, z$  – zugelassen, welche bei gleichen Randwerten auf  $B$  das Integral zu einem Minimum machen. Da als Randbedingungen praktisch nur Vorschriften über  $(\partial s'/\partial \zeta_i)$  oder/und  $\text{grad } (\partial s'/\partial \zeta_i)$  bzw. über deren Linearkombinationen in Frage kommen, wird das Variationsproblem stets lösbar sein (vgl. dazu etwa COURANT-HILBERT<sup>8)</sup> Bd. I, S. 179).

Als für das Bestehen von (16) notwendige Bedingung muss  $\vartheta$  den Euler-Lagrangeschen Gleichungen genügen. Dazu tritt als hinreichende Bedingung für die Existenz des Minimums hinzu, dass die mit der Matrix sämtlicher 2. Ableitungen von  $\vartheta$  nach  $(\partial s'/\partial \zeta_i)$  und  $\text{grad } (\partial s'/\partial \zeta_i)$  gebildete quadratische Form positiv definit ist\*), und diese Bedingung ist wegen des 2. Hauptsatzes (12d) erfüllt. Somit machen die Lösungen der Euler-Lagrangeschen Gleichungen mit den vorgeschriebenen Randwerten das Integral tatsächlich zu einem Minimum.

Wir schreiben nun mit (11a) und (13) unter ausdrücklicher Voraussetzung der linearen Gleichungen (14) und der Onsager-Casimir-Beziehungen  $\vartheta$  als quadratische Form in den Kräften

$$\vartheta = \sum_i \sum_k \left\{ l_{ik} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \frac{\partial s'}{\partial \zeta_k} + L_{ik} \text{grad } \frac{\partial s'}{\partial \zeta_i} \cdot \text{grad } \frac{\partial s'}{\partial \zeta_k} \right\}. \quad (17)$$

Die (16) unter Berücksichtigung von (17) zugeordneten Euler-Lagrangeschen Gleichungen lauten:

\*) Für die Existenz des Minimums genügen auch noch schwächere Bedingungen, vgl. dazu COURANT-HILBERT<sup>8)</sup>, Bd. 1, S. 184 ff.

$$\operatorname{div} \left\{ \frac{\partial \vartheta}{\partial |\operatorname{grad} \partial s' / \partial \zeta_i|} \right\} - \frac{\partial \vartheta}{\partial (\partial s' / \partial \zeta_i)} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (18)$$

woraus man mit den linearen Gleichungen (14)

$$\operatorname{div} \mathbf{J}_i - \Gamma_i = 0, \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (18a)$$

erhält. Offenbar sind aber die Gleichungen (18a) die auf stationäre Verhältnisse ( $\partial/\partial t = 0$ ) spezialisierten Gleichungen (10). Damit ist bewiesen, dass die durch (16) gekennzeichneten Zustände stationär sind.

Wir fügen hier die Bemerkung an, dass das Variationsproblem auch eindeutig lösbar ist, d. h. zu vorgegebenen Randbedingungen kann sich nur ein bestimmter stationärer Zustand einstellen.

In <sup>1)</sup> waren bei der Berechnung stationärer Zustände aus dem Minimum von  $\vartheta$  zusätzliche Bedingungsgleichungen zwischen einzelnen Kräften zu berücksichtigen. Weil hier  $\partial s' / \partial \zeta_i$  und  $\operatorname{grad} \partial s' / \partial \zeta_i$  nicht als unabhängige Variable auftreten, werden derartige Bedingungen weitgehend überflüssig. Im übrigen liessen sie sich leicht berücksichtigen, man vergleiche etwa COURANT-HILBERT<sup>8)</sup> Bd. 1, S. 186 ff.

Der hier angegebene Beweis und die aus ihm folgende Aussage, dass stationäre Zustände eines Systems durch das Minimum der Entropie-Erzeugung charakterisiert sind, gilt selbstverständlich nur, solange diese stationären Zustände mit der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse beschrieben werden können.

Bereits früher hat DENBIGH<sup>17)</sup> und in neuerer Zeit KLEIN<sup>18)</sup> darauf hingewiesen, dass bei grossen Abweichungen vom Gleichgewicht stationäre Zustände nicht mit den Zuständen minimaler Entropie-Erzeugung identisch sind. Dieser Befund ist nicht überraschend, da alle uns bekannten Beweise darauf beruhen, dass die Entropieerzeugung in der Form (11b) darstellbar ist und zwischen Kräften und Strömen lineare Beziehungen (14) gelten.

Stationäre Zustände, die sich in der Nähe des Gleichgewichts befinden, sind offenbar vor beliebigen stationären Zuständen ausgezeichnet, und es ist gerade dieses Gebiet, welches der thermodynamischen Theorie der irreversiblen Prozesse zugänglich ist.

## 5. Schlussbemerkungen

Die in den vorangehenden Abschnitten dargelegte Form der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse ist durch 5 Voraussetzungen charakterisierbar:

1. Die thermodynamischen Grössen  $S$ ,  $U$ ,  $T$  etc. behalten ihren Sinn auch bei Abweichungen vom Gleichgewicht.

2. Die Entropie bleibt auch beim Ablaufen irreversibler Prozesse ein vollständiges Differential und die Zahl der zur Beschreibung des Zustandes notwendigen Zustandsvariablen ist stets gleich gross wie die, welche notwendig ist, um das System im gehemmten Gleichgewicht zu beschreiben.

3. Damit der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in der gleichen Form wie im Gleichgewichtsfall anwendbar bleibt, muss die innere Energie erhalten bleiben ( $I_u = 0$ ).

4. Die Entropiedichte ist invariant gegenüber linearen Transformationen (mit konstanten Koeffizienten) von Kräften und Strömen.

5. Es gelten Symmetrie-Bedingungen für die Matrix der phänomenologischen Koeffizienten in der Form von Onsager-Casimir-Beziehungen.

Mit diesen 5 Voraussetzungen lässt sich eine Theorie der irreversiblen Prozesse eindeutig aufbauen. Wir wollen sie wegen ihrer starken Anlehnung an die Thermodynamik der Gleichgewichtszustände «thermodynamische Theorie der irreversiblen Prozesse» nennen\*). Diese starke Bindung an die Gleichgewichte bedeutet eine Schwäche der Theorie und schränkt ihr Anwendungsgebiet erheblich ein. Mit dieser Bindung kommt dieser Theorie aber ebenfalls die Einfachheit der Thermodynamik zugute. Gerade in dieser Einfachheit liegt unseres Erachtens der Vorteil, der ihr eine Berechtigung gibt.

Wir haben am Ende des zweiten Abschnittes dargelegt, dass die dort aufgestellten Voraussetzungen – in der obenstehenden Zusammenstellung die ersten drei – dahingehend interpretiert werden können, dass wir eine Theorie verallgemeinerter Umordnungsprozesse vor uns haben. Die im Zusammenhang mit den Beziehungen zwischen Kräften und Strömen im dritten Abschnitt einzuführenden Voraussetzungen beeinflussen diese Aussage nicht.

Wir können somit die thermodynamische Theorie irreversibler Prozesse als eine Art «Fortsetzung» der Thermodynamik des Gleichgewichts in das Gebiet der Nichtgleichgewichte hinein auffassen. Dies unterstreicht, dass man nur erwarten kann, solche Vorgänge zu erfassen, die sich in der Nähe des Gleichgewichts abspielen. Trotzdem ist die Zahl von Anwendungen erstaunlich gross. Dies darf nun aber nicht als Beweis für die Allgemeingültigkeit der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse ausgelegt werden, sondern es scheint uns weit eher eine Folge davon zu sein, dass grosse Abweichungen vom Gleichgewicht seltener sind, als man vielleicht annehmen sollte.

Diese Untersuchungen wurden durch ein von Herrn Professor Dr. F. GRÜN veranstaltetes Seminar angeregt, an dem teilzunehmen ich Ge-

---

\*) Dies ist analog zu Meixners Definition der thermodynamischen Theorie der Relaxationserscheinungen, vgl. <sup>19)</sup>, S. 655.

legenheit hatte. Für die Einladung und für manche Diskussion möchte ich ihm herzlich danken. Mein Dank gilt ferner Herrn Professor Dr. E. BALDINGER für seine wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

## ANHANG

**Beweis für die lineare Beziehung (14)**

Gegeben ist

$$\vartheta = \sum_i J_i X_i, \quad (\text{A1})$$

wobei

$$J_i = J_i(X_k).$$

Offensichtlich gilt

$$J_i = \frac{\partial \vartheta}{\partial X_i} \quad (\text{A2})$$

und auch

$$X_i = \frac{\partial \vartheta}{\partial J_i}. \quad (\text{A3})$$

Mit (A2) und (A3) erhält man

$$\vartheta = \sum_i X_i \frac{\partial \vartheta}{\partial X_i} \quad (\text{A1a})$$

und

$$\vartheta = \sum_i J_i \frac{\partial \vartheta}{\partial J_i}, \quad (\text{A1b})$$

d. h.  $\vartheta$  ist sowohl homogen linear in den  $X_i$  als auch in den  $J_i$ , was der Form (A1) entspricht. Mit (A1a) und (A1b) bildet man die Identität:

$$\sum_i X_i \frac{\partial \vartheta}{\partial X_i} \equiv \sum_i J_i \frac{\partial \vartheta}{\partial J_i}, \quad (\text{A4})$$

die wir nun z. B. für 3 Variable ausschreiben:

$$X_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial \vartheta}{\partial X_3} \equiv J_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial J_1} + J_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial J_2} + J_3 \frac{\partial \vartheta}{\partial J_3}. \quad (\text{A4a})$$

In (A4a) eliminieren wir mit Hilfe der Kettenregel die Differentialquotienten  $\partial \vartheta / \partial X_i$  durch

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial X_i} = \sum_k \frac{\partial \vartheta}{\partial J_k} \frac{\partial J_k}{\partial X_i}.$$

Man erhält

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \vartheta}{\partial J_1} \left\{ X_1 \frac{\partial J_1}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial J_1}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial J_1}{\partial X_3} - J_1 \right\} + \\ & + \frac{\partial \vartheta}{\partial J_2} \left\{ X_1 \frac{\partial J_2}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial J_2}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial J_2}{\partial X_3} - J_2 \right\} + \\ & + \frac{\partial \vartheta}{\partial J_3} \left\{ X_1 \frac{\partial J_3}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial J_3}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial J_3}{\partial X_3} - J_3 \right\} \equiv 0. \end{aligned} \quad (\text{A5})$$



Unter der Annahme, dass die  $\partial\vartheta/\partial J_i$  voneinander unabhängig sind, was bedeutet, dass die  $X_i$  nicht voneinander abhängen, müssen in (A5) die Klammerausdrücke einzeln verschwinden, woraus folgt, dass

$$J_1 = X_1 \frac{\partial J_1}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial J_1}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial J_1}{\partial X_3}, \quad \text{etc.} \quad (\text{A6})$$

ist. Nach dem Eulerschen Satz über homogene Funktionen bedeutet (A6), dass die  $J_i$  lineare homogene Funktionen von den  $X_k$  sein müssen.

### Literatur

- <sup>1)</sup> W. CZAJA, *Helv. Phys. Acta* **32**, 1 (1959).
- <sup>2)</sup> H. LIFFMAN and B. DAVIDSON, *J. Appl. Phys.* **32**, 217 (1961).
- <sup>3)</sup> K. M. VAN VLIET, *Phys. Rev.* **110**, 50 (1958).
- <sup>4)</sup> R. O. DAVIES, *Rep. Progr. Phys.* **19**, 326 (1956).
- <sup>5)</sup> C. TRUESDELL and R. TOUPIN, *The Classical Fieldtheories*, Handbuch d. Physik, Bd. III/1 (Springer-Verlag, Berlin 1960).
- <sup>6)</sup> B. D. COLEMAN and C. TRUESDELL, *J. Chem. Phys.* **33**, 28 (1960).
- <sup>7)</sup> J. MEIXNER und G. REIK, *Thermodynamik d. irrevers. Prozesse*, Handbuch d. Physik, Bd. III/2 (Springer-Verlag, Berlin 1959).
- <sup>8)</sup> R. COURANT und D. HILBERT, *Meth. d. math. Physik* (Springer-Verlag, Berlin 1931).
- <sup>9)</sup> S. R. DE GROOT, *Rendiconti della Scuola internazionale di Fisica, Corso X, Termodinamica dei processi irreversibili*, N. Zanichelli, Bologna (1960), S. 131.
- <sup>10)</sup> G. I. HOOYMAN, S. R. DE GROOT and P. MAZUR, *Physica* **21**, 360 (1955).
- <sup>11)</sup> D. G. MILLER, *Chem. Revs.* **60**, 15 (1960).
- <sup>12)</sup> H. G. B. CASIMIR, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 343 (1945).
- <sup>13)</sup> THOR A. BACK, *J. Phys. Chem.* **59**, 665 (1955); *J. Phys. Chem.* **60**, 1611 (1956).
- <sup>14)</sup> W. B. BROWN, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 772 (1958).
- <sup>15)</sup> P. GLANSDORFF, *Physica* **19**, 737, 1029 (1953).
- <sup>16)</sup> J. S. KIRKALDY, *Can. J. Phys.* **37**, 739 (1959); **38**, 1343 (1960); **38**, 1356 (1960).
- <sup>17)</sup> K. G. DENBIGH, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 389 (1952); sowie in: *The Thermodynamics of the Steady State*, Methuen, London (1951), Kapitel VI.
- <sup>11)</sup> M. J. KLEIN, *Rendiconti della Scuola internazionale di Fisica, Corso X, Termodinamica dei processi irreversibili*, N. Zanichelli, Bologna (1960), S. 198.
- <sup>19)</sup> J. MEIXNER, *Zschr. f. Naturf.* **9a**, 654 (1954).



# Untersuchungen von Rekombinationsvorgängen in neutronenbestrahlten Ge-*pnp*-Transistoren

von **H. Bilger**

(Institut für angewandte Physik, Universität Basel)

(8. IX. 1961)

*Summary.* Recombination processes in Ge have been investigated by irradiating transistors with fast neutrons of a known spectrum, and thereby increasing the rate of recombination. Applying the Hall-Shockley-Read model to describe the influence of the generated recombination centers on several transistor parameters, good agreement was obtained. The mean of three different methods of measurement gives a Hall-Shockley-Read level at  $E_t - E_i = 0.11$  eV. None of the measurements differed from the mean by more than 1 to 2  $kT$ . However, large differences in the values of the lifetimes have been found. The measurements, all made with the same transistor, show that there exists an unexpected great range (of the order of  $10^3$ ) of lifetimes  $\tau_{p0}$ . This could be explained by a strongly field-dependent Shockley-Read capture cross section.

## Einleitung

Es ist bekannt<sup>1)</sup>, dass die Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern auch in sehr reinen Halbleitern mit genügend grosser verbotener Zone praktisch ausschliesslich durch Rekombinationsvorgänge über Niveaus in der verbotenen Zone bestimmt ist. Solche Niveaus werden u. a. durch lokale Gitterstörungen verursacht, deren gegenseitige Wechselwirkung vernachlässigbar ist.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Nachweis von Dislokationen in Ge durch Untersuchung der Rekombination.

Alle Messungen wurden an legierten Flächentransistoren (Ge, *pnp*) durchgeführt, und zwar aus folgenden Gründen:

- a) Einige Parameter des Transistors sind sehr empfindlich auf Rekombinationsvorgänge.
- b) Obwohl der Transistor keine einfache physikalische Struktur besitzt, ist seine Theorie gut ausgebaut.
- c) Überdies ist es gerade wegen der inhomogenen Struktur möglich, bei gleichartiger Erzeugung von Störstellen im ganzen Transistorvolumen

(Bestrahlung) die in den verschiedenen Gebieten (Basis, Emitter-, Kollektordiode, Oberfläche) auftretenden Effekte zu messen und zu vergleichen.

d) Bei genügend vorsichtiger Behandlung ändern sich die Rekombinationseigenschaften der Transistoroberfläche nicht. Zudem ist es möglich, durch eine Reihe von Messungen am selben Transistor den Einfluss von Oberflächeneffekten zu kontrollieren.

Rekombinationsmessungen in Transistoren mit Niveaubestimmungen sind bereits von MESSENGER und SPRATT<sup>2)</sup> sowie in Dioden von PELL u. a.<sup>3)</sup> beschrieben worden.

*Erzeugung von Störstellen:* Eine definierte und im ganzen Transistorvolumen homogene Erzeugung von Störstellen erzielt man durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen. Die mittlere Weglänge in Ge beträgt für Neutronen im MeV-Gebiet 6 cm entsprechend dem totalen Wirkungsquerschnitt von 4 barn, während die Dimensionen des aktiven Gebietes der verwendeten Transistoren nur von der Größenordnung 1 mm sind. Als Neutronenquelle wurde die Reaktion  $\text{Li}(d, n)\text{Be}$  verwendet (Neutronenspektrum siehe Rev. Mod. Phys. 27, pp. 635–650). Zur Messung des Flusses wird ein Hornyak-Monitor benützt (H.P.A. 28, pp. 227–244), dessen Empfindlichkeitskurve mit dem oben angegebenen Spektrum kalibriert wurde. Es sind gleichzeitig 7 Transistoren ( $3 \times \text{OC } 76$ ;  $3 \times \text{OC } 44$ ;  $1 \times \text{OC } 141$ ) in der 1-MeV-Anlage des Physikalischen Institutes bestrahlt worden\*), und zwar unter Winkeln von  $0 \div 22^\circ$  relativ zur Strahlrichtung der Deuteronen. Der Einfluss der Geometrie ist berücksichtigt. Der Fehler der Angaben des Neutronenflusses wird zu  $\Delta\Phi/\Phi \sim 30\%$  geschätzt. Die Erzeugung von Akzeptoren durch Kernreaktionen ist sehr gering (Wirkungsquerschnitt ca. 0,05 barn). Wie in der Arbeit gezeigt wird, ist auch die Dotierungsänderung durch Erzeugung von Akzeptoren über Gitterfehlstellen bei den angewandten Neutronenflüssen (ca.  $10^{13}$  Neutr./cm<sup>2</sup>) vernachlässigbar gegenüber den im Transistor vorhandenen Dotierungen.

*Rekombinationsmodell und Transistoreigenschaften:* Die Rekombination über Störstellen unter der Annahme eines einzigen dominierenden Rekombinationsniveaus haben HALL<sup>4)</sup> sowie SHOCKLEY und READ<sup>5)</sup> behandelt. Diese Arbeiten werden zur Diskussion der Experimente herangezogen.

Verschiedentlich sind in der Literatur (z. B. <sup>3)</sup>) Hinweise auf die Existenz mehrerer Rekombinationsniveaus aufgetaucht und auch theoretisch behandelt worden<sup>6)</sup>, doch sind zur Prüfung eines Mehr-Niveau-Modells spezifischere Messungen notwendig.

\*) Für die freundliche Überlassung der Anlage danke ich Herrn Prof. P. HUBER bestens sowie den Herren F. SEILER, J. DURISCH, R. GLEYVOD und L. SCHALLER für ihre selbstlose Mithilfe bei der Bestrahlung.

Über die Theorie des  $pn$ -Überganges sowie des Minoritätsladungsträgertransportes ist eine sehr vielfältige Literatur vorhanden<sup>7)8)9)10)</sup>. Messungen (siehe z. B. <sup>11)</sup>) ergeben im allgemeinen eine quantitative Bestätigung der Darstellungen.

Auf Grund dieses Materials ist der Einfluss von Gitterstörungen an drei typischen Transistoreigenschaften studiert worden:

1. Stromverstärkung
2. statische Spannung
3. Sperrströme

Mit diesen Messungen ist es möglich, Untersuchungen bei schwachen und starken Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht sowie in den  $pn$ -Übergängen und in normal  $n$ - oder  $p$ -leitenden Gebieten (Basis) vorzunehmen, wobei alle Messungen im Prinzip am selben Transistor durchgeführt werden können<sup>15)</sup>.

Anhand dieser drei Messungen wird die Gültigkeit der Shockley-Read-Theorie zusammen mit der (zur Analysis notwendigen) Gültigkeit der Transistorthorie nachgewiesen. Dies äussert sich einmal in der Allgemeinheit der aus den Messungen gewonnenen Rekombinationsparameter, zum andern in der Bestätigung des funktionellen Verlaufes der Messungen.

### Stromverstärkung bei grossen Stromdichten

*Grundlagen:* Nach WEBSTER<sup>9)</sup> ergibt sich die Stromverstärkung  $\beta$  für einen  $pn$ -Flächentransistor zu

$$\frac{1}{\beta} - \frac{\Delta I_B}{\Delta I_C} = \frac{s W A_s}{D_p A_E} g(z) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\sigma_B W}{\sigma_E L_n} + \frac{W^2}{D_p \tau} \right] (1 + Z) \quad (1)$$

$$Z = \frac{W I_E}{q D_p A_E n_0}$$

- $I_B, I_E, I_C$  = Basis-, Emitter-, Kollektorstrom  
 $s$  = Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  
 $D_p$  = Diffusionskonstante der Löcher  
 $\sigma_B, \sigma_E$  = Gleichgewichtsleitfähigkeit des Basismaterials bzw. des Emittergebietes  
 $A_s$  = Basisoberfläche, in welcher der Oberflächenrekombinationsprozess stattfindet  
 $A_E$  = Emitter-Basis-Übergangsfläche  
 $W$  = Basisbreite  
 $L_n$  = Diffusionslänge der Elektronen im Emitter  
 $\tau, \tau_{p0}, \tau_{n0}$  = Löcher-Lebensdauer im Basisvolumen bzw. in hochdotiertem  $n$ -Material, Elektron-Lebensdauer in hochdotiertem  $p$ -Material  
 $q$  = Elementarladung  
 $n_0, p_0$  = Gleichgewichtskonzentration der Elektronen bzw. Löcher in der Basis

$g(Z)$  hat bei grossen Stromdichten den Wert  $1/2$ .

Die Basisvolumenrekombination ist durch den Term  $W^2/D_p \tau$  gegeben.  $\tau$  sei nun ausschliesslich durch Übergänge über ein einziges Niveau im verbotenen Band bestimmt<sup>1)</sup>.

In diesem Fall liefert die Shockley-Read-Theorie:

$$\tau = \tau_0 \frac{1 + a(p - p_0)}{1 + c(p - p_0)}. \quad (2)$$

Für  $pn$ -Transistoren wird mit  $n_0 \gg p_0$ :

$$a \simeq \frac{1 + \tau_{n0}/\tau_{p0}}{n_0 + n_1}, \quad c \simeq \frac{1}{n_0}, \quad (2a)$$

$$\tau_0 \simeq \tau_{p_0} \left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right), \quad \tau_{n_0} = \frac{1}{N_t v_{th,n} \sigma_{c,n}}, \quad \tau_{p_0} = \frac{1}{N_t v_{th,p} \sigma_{c,p}} \quad (3)$$

$p$	= Konzentration der Löcher
$n_1$	= $n_i \cdot \exp [(E_t - E_i)/kT]$
$n_i$	= Inversionsdichte des Germaniums
$E_t - E_i$	= Abstand des Rekombinationsniveaus von der Bandmitte
$k$	= Boltzmannkonstante
$T$	= absolute Temperatur
$N_t$	= Konzentration der Rekombinationszentren
$v_{th,n}; v_{th,p}$	= thermische Geschwindigkeit der Elektronen bzw. Löcher
$\sigma_{c,n}; \sigma_{c,p}$	= Einfangquerschnitt für Elektronen bzw. Löcher

Nach Gleichung (2) ist die Lebensdauer im allgemeinen stromdichteabhängig.

Mit der Annahme, dass die von den einzelnen Neutronen erzeugten Gitterstörungen keine Wechselwirkung aufeinander ausüben (vgl. (3)) und ferner keine Änderung der Dotierung auftritt, gilt:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{\Phi}{K} \quad (4)$$

$\tau_i$	= Lebensdauer des unbestrahlten Transistors
$\Phi$	= Neutronenfluss
$K$	= Bestrahlungskonstante

Entwickelt man  $\tau$  nach Gleichung (2) in eine Potenzreihe und bricht mit dem 3. Gliede ab, so erhält man aus Gleichung (1)

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_0} + \frac{W^2}{2D_p} \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{\Phi}{K} \right) \left[ \frac{1}{2} + \frac{Z}{6} \left( 1 - 2 \frac{a}{c} \right) \right]. \quad (1a)$$

Bei grossen Stromdichten ist  $\beta_0$  eine Konstante, die die stromdichte- und lebensdauerunabhängigen Terme zusammenfasst.

*Experimente:* Gleichung (1a) ist an 3 Transistoren vom Typ OC 76 geprüft worden. Im Bereich grosser Stromdichten (nach oben begrenzt durch die maximal zulässige Kollektorverlustleistung) erwartet man nach (1a) eine lineare Abhängigkeit der reziproken Stromverstärkung vom normierten Emittterstrom  $Z$  sowie eine lineare Abhängigkeit von  $\Phi$ . Ein typisches Ergebnis einer Bestrahlungsfolge ist in Fig. 1 wiedergegeben. Daraus folgt:

1.  $1/\beta$  ist bis zu überraschend kleinen Werten von  $\beta$  ( $\sim 5$ ) linear vom Emittterstrom abhängig, was die Einführung der Näherung der Shockley-Read-Formel rechtfertigt.

2. Der starke Einfluss der Volumrekombination auf den Verlauf von  $\beta$  ist nachgewiesen (siehe hingegen eine Arbeit von WANG und WU<sup>12)</sup> \*).

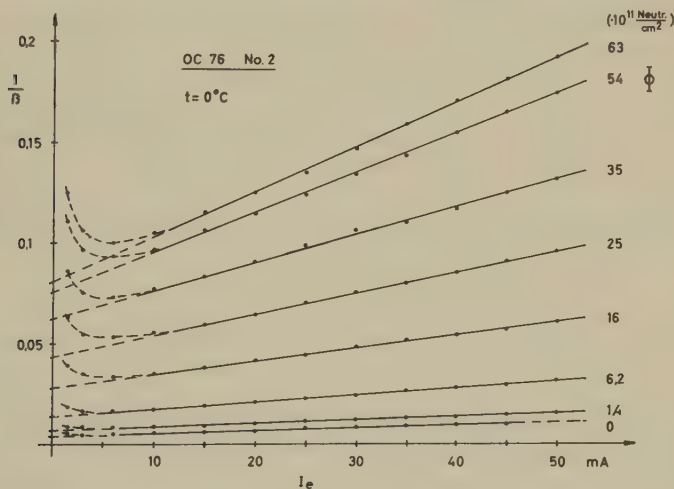


Fig. 1

Differentielle Stromverstärkung bei grossen Stromdichten als Funktion des Emittterstroms mit dem integrierten Neutronenfluss als Parameter, gemessen an einem Ge-pnp-Transistor OC 76.

In Figur 2 und 3 sind zur detaillierteren Prüfung der Gleichung (1a) die Grössen

$$\left. \frac{1}{\beta} \right|_{I_E=0} = \frac{1}{\beta_M} \quad \text{und} \quad \frac{\partial 1/\beta}{\partial I_E}$$

als Funktion von  $\Phi$  aufgetragen.

\*) In dieser Arbeit wird die Stromabhängigkeit der Volumrekombination vernachlässigt und statt dessen eine stärker als linear abhängige Oberflächenrekombination eingeführt, welche durch eine ungleichmässige Verteilung der Stromdichte über der Emittterfläche erklärt wird. In unserem Falle sind diese Annahmen unzutreffend (vgl. Kontrollexperiment S. 917).

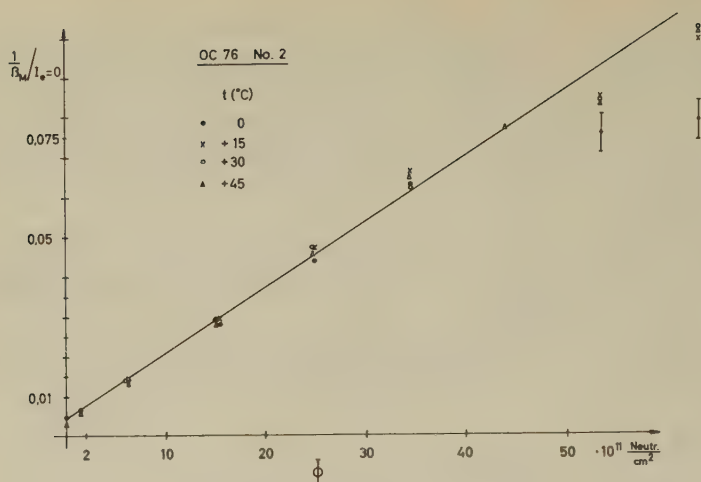


Fig. 2

Die aus Figur 1 auf  $I_E \rightarrow 0$  extrapolierte Stromverstärkung als Funktion des Neutronenflusses für verschiedene Temperaturen.

Aus den Messungen (Fig. 1 ÷ 3) ergibt sich nun mit (1a) die Lebensdauer

$$\frac{1}{\tau_0} = \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{\Phi}{K} \right) = \frac{\frac{d1/\beta}{dI_E}}{\frac{W^2}{4D_p} \left( \frac{\partial^2 1/\beta}{\partial I_E \partial \Phi} : \frac{\partial 1/\beta_M}{\partial \Phi} \right)}. \quad (5)$$

Die aus Figur 4 ermittelten Werte  $\tau_i$  für den unbestrahlten Transistor ergeben Löcher-Diffusionslängen  $L_p = \sqrt{\tau_i D_p}$  in der Basis, die in befriedigender Übereinstimmung mit der Erwartung einen Faktor 10 über den gemessenen Basisbreiten (s. Text zu Fig. 4) liegen.

Weiterhin erhält man aus der Neigung der Geraden in Figur 4 eine Bestrahlungskonstante

$$K = \frac{\Delta \Phi}{\Delta 1/\tau} = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \left( \frac{\text{Neutr.}}{\text{cm}^2} \mu s \right).$$

In <sup>2)</sup> wird  $K$  für Neutronen der Be ( $d, n$ )-Reaktion mit 20 MeV-Deuteronen sowie für Reaktorneutronen angegeben:

$$K = (5 \pm 2) \cdot 10^{13} \frac{\text{Neutr.}}{\text{cm}^2} \mu s.$$

Unser Wert zeigt einen Unterschied von einem Faktor 5. Zu beachten ist indessen, dass MESSENGER und SPRATT ein von unserem verschiedenes Neutronenspektrum – dessen Verlauf nicht angegeben wird – benützten.



Über die Bestimmung der Grösse  $a/c$  lässt sich ein Wert für den Abstand des resultierenden Rekombinationsniveaus von der intrinsic Fermi-kante angeben. Man erhält ( $R = \tau_{n0}/\tau_{p0}$  wurde zu 1/2 angenommen, vgl. 2)<sup>14</sup>). Der Wert von  $R$  ist jedoch für das Endresultat nicht kritisch)

$$\overline{E_t - E_i} = 0,14 \text{ eV}$$

in guter Übereinstimmung bei den einzelnen Transistoren.

In 2) ist der Wert  $E_c - E_t = 0,23 \text{ eV}$  angegeben. Dies ergibt mit dem Wert  $\Delta E_{(300^\circ \text{K})} = 0,66 \text{ eV}$

$$E_t - E_i = 0,10 \text{ eV}$$

in mässiger Übereinstimmung mit dem oben angegebenen. Wie aus Figur 2 und 3 zu ersehen ist, hängen die Grössen  $1/\beta_M$  und  $d(1/\beta)/dI_E$  entgegen der Erwartung praktisch nicht von der Temperatur ab. Dieses experimentelle Resultat können wir im Rahmen der verwendeten Theorie nicht erklären.

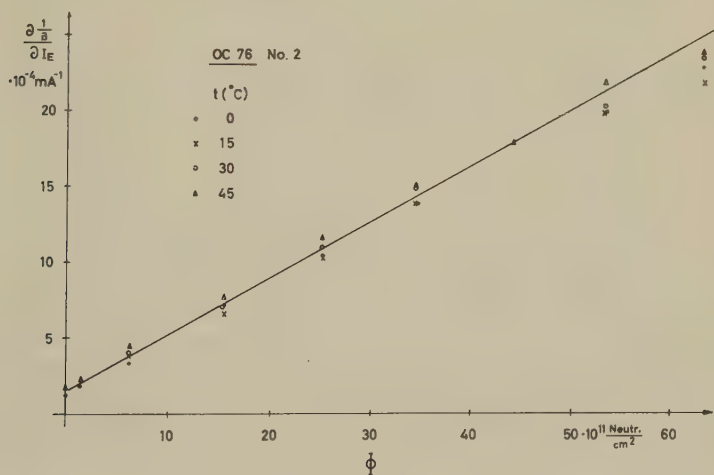


Fig. 3

Die Neigung der Geraden aus Figur 1 als Funktion des Neutronenflusses für verschiedene Temperaturen.

Bei Vorgabe des Einfangsquerschnitts der Zentren für Löcher  $\sigma_{c,p} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  (VAVILOV<sup>13</sup>) und der thermischen Geschwindigkeit der Löcher bei 300°K  $v_{th,p} = 1,9 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$  erhält man nach (3) und (3a) für die Konzentration der Rekombinationszentren im unbestrahlten Transistor

$$N_t = 8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

und für die Zahl der pro einfallendes Neutron zusätzlich erzeugten Störstellen

$$\frac{\Delta N_t}{\text{Neutron}} = 18.$$

Es ist sehr bemerkenswert, dass aus dem Wirkungsquerschnitt von schnellen Neutronen in Ge (4 barn) im MeV-Gebiet nur eine Stosszahl von  $0,18 \text{ cm}^{-3}$  pro einfallendes Neutron folgt. Die Diskrepanz von einem Faktor 100 muss in einem grossen Anteil von Sekundär- (Tertiär-)Stössen zu suchen sein (vgl. RUBY *et al.*, Phys. Rev. 111, p. 1493–1496; die dort über Dotierungsänderungen gemessene Störstellenzahl beträgt ca. 10 pro einfallendes Neutron, während ihre Abschätzung nach einem einfachen Modell 75 Störstellen pro Neutron ergibt).

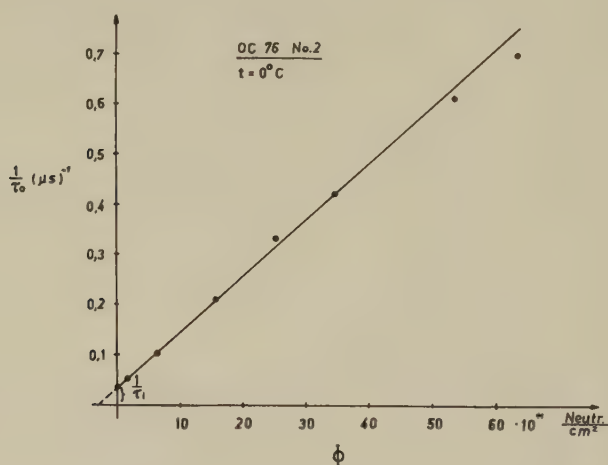


Fig. 4

Nach Gl. (5) mit Hilfe von Figur 2 und 3 berechnete Lebensdauer der Überschussladungsträger.  $W$  wurde aus der Basisdiffusionskapazität<sup>18)</sup> zu  $52 \pm 4 \mu$  bestimmt.

$$D_p = 45 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

*Verhalten der Stromverstärkung bei Temperatur:* Ein unbestrahlter Transistor OC 45 wurde periodisch längere Zeit bei der Temperatur  $120^\circ\text{C}$  gelagert. In den Zwischenzeiten (jeweils einige Tage) wurde die Stromverstärkung bei  $0^\circ\text{C}$  gemessen (s. Figur 5).

Obwohl Änderungen von  $\beta$  um einen Faktor 4 auftreten, lassen sich die Messergebnisse nach WEBSTER (Gleichung (1)) allein durch eine mit der Temperungszeit zunehmende Oberflächenrekombination deuten (Achsenabschnitt). Insbesondere zeigen die parallelen Geraden in Fig. 5 keine Stromabhängigkeit des Oberflächenrekombinationsanteils  $\beta_0$ , wie er nach

WANG und WU zu erwarten wäre (vgl. Fussnote auf S. 913), und zeigen ferner, dass die Volumrekombination des unbestrahlten Transistors durch diese Temperung nicht beeinflusst wird.

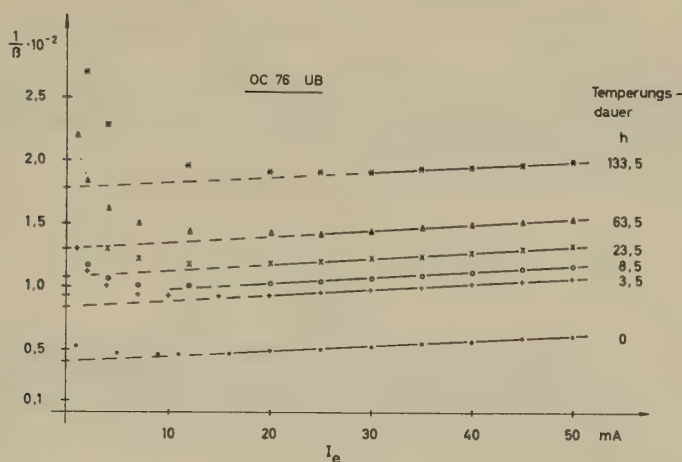


Fig. 5

Stromverstärkung eines Ge-*pnp*-Transistors OC 76 nach mehreren Lagerungen bei 120°C. Messtemperatur 0°C.

### Stromverstärkung $\alpha$ bei kleinen Stromdichten und statische Spannung $V_0$

Von SAH *et al.*<sup>10)</sup> wurde der *pn*-Übergang mit nicht-vernachlässigbarer Rekombination behandelt. Auf die in Leitrichtung vorgespannte Emittendiode eines *pnp*-Transistors angewandt, bedeutet dies eine kleinere und überdies stromabhängige Emitterefficiency.

Die Rekombinationsstromdichte  $j_{rg}$  ergibt sich nach SAH *et al.* zu:

$$j_{rg} = \int_{-W_J/2}^{+W_J/2} R(x) dx = \frac{q n_i W_J}{\sqrt{\tau_{n0} \tau_{p0}}} \frac{2 \sin \Delta V/2}{(\Psi_D - V) \Delta} f(b), \quad (6)$$

$$f(b) \simeq \int_0^\infty \frac{dz}{z^2 + 2bz + 1}, \quad b = e^{-\Delta V/2} \cos \left[ \frac{(E_t - E_i)}{kT} + \frac{1}{2} \ln \frac{\tau_{p0}}{\tau_{n0}} \right] \quad (6a)$$

$W_J$  = Breite der Raumladungszone

$R$  = Rekombinationsrate

$\Delta$  =  $q/kT$

$\Psi$  = Diffusionsspannung des *pn*-Überganges

oder für grosse Vorspannungen in Leitrichtung

$$j_{rg} \sim \exp \frac{AV}{2}. \quad (6b)$$

Dieser Ansatz ist im wesentlichen zur vorläufigen Berechnung von  $\alpha$  in <sup>15)</sup> benutzt worden.

Weitergehende Untersuchungen zeigten jedoch, dass man zur genaueren Interpretation von  $\alpha$  auf (6) zurückgreifen und die Spannungsabhängigkeit besser berücksichtigen muss.

Für die Stromverstärkung erhält man nach SAH *et al.*

$$\alpha = \frac{I_C}{I_E} = \frac{\sec \frac{W}{L_p}}{1 + \frac{j_d' + j_{rg}}{j_d} \operatorname{Tg} \frac{W}{L_p}} \quad (7)$$

$j_d'$  = Diffusionsstrom der Elektronen in den Emitter

$j_d$  = Diffusionsstrom der Löcher in die Basis

Vernachlässigt man  $j_d'$  gegen  $j_{rg}$  und entwickelt

$$\sec \frac{W}{L_p} \quad \text{und} \quad \operatorname{Tg} \frac{W}{L_p},$$

so ergibt sich folgende einfachere Näherung:

$$\alpha = \frac{I_C}{I_E} = \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{W}{L_p} \right)^2 \right] \left[ 1 + \frac{\frac{q n_i 2 \sin AV/2}{\sqrt{\tau_{n0} \tau_{p0}} A (\Psi - V)} f(b)}{(eAV - 1) p_0 q \frac{D_p}{W}} \right]^{-1}. \quad (7a)$$

Gleichung (7a) ist zur Berechnung der Stromverstärkung von bestrahlten Transistoren des Typs OC 44 herangezogen worden. In Figur 6 ist  $\alpha$  als Funktion von  $j_E = j_{rg} + j_d$  mit  $\Phi$  als Parameter aufgetragen. Zur Anpassung an den berechneten Verlauf stehen zwei Parameter zur Verfügung:

$$E_t \quad \text{und} \quad \sqrt{\tau_{n0} \tau_{p0}} = \tau_s.$$

Aus der mittleren Kurve ( $\Phi = 15 \cdot 10^{11}$  Neutr./cm<sup>2</sup>) wurden die Parameter  $E_t$  und  $\tau_s$  durch Angleichen an die beiden eingezeichneten Punkte bestimmt. Da vernünftigerweise  $E_t$  nicht von  $\Phi$  abhängt, genügt es, für jede weitere Kurve mittels eines Anschlusspunktes  $\tau_s$  zu bestimmen. Mit diesem Vorgehen konnten alle Kurven innerhalb der Fehler angepasst werden. Der grösseren Übersichtlichkeit halber sind 5 Zwischenkurven weggelassen.

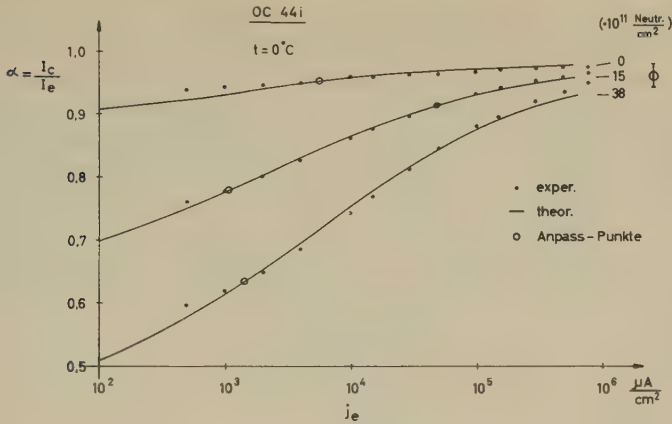


Fig. 6

Stromverstärkung (gleichstrommässig) eines Ge-*pnp*-Transistors OC 44 bei kleinen Stromdichten mit dem integrierten Neutronenfluss als Parameter. Die Kreise dienen zur Anpassung des theoretischen Verlaufes nach Gl. (7a). Die Emittterfläche wurde mit Hilfe der Diodenkapazität<sup>16)</sup> zu 0,040 mm<sup>2</sup> bestimmt.

Man erhält für  $E_t - E_i$ :  $2,85 \text{ kT} = 0,067 \text{ eV}$  und für  $\tau_s$  die Bestrahlungsabhängigkeit nach Figur 7. Jede plausible Theorie sollte eine lineare Abhängigkeit von  $1/\tau_s$  mit  $\Phi$  ergeben. Figur 7 bestätigt daher augenfällig die Vorstellung über den Rekombinationsmechanismus und die Zulässigkeit der verwendeten Näherungen.

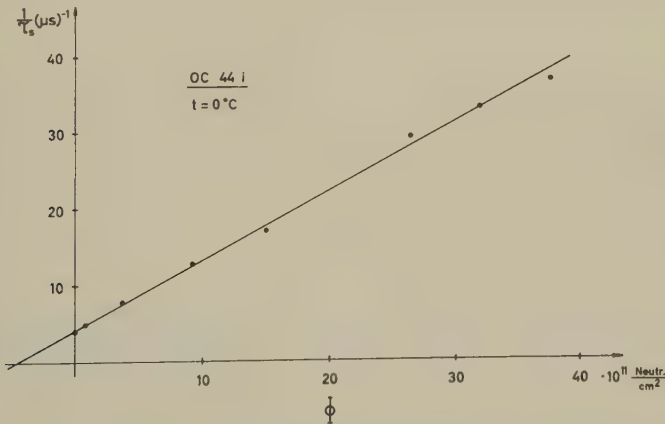


Fig. 7

Aus Figur 6 berechnete Lebensdauer der Überschussladungsträger im *pn*-Übergang des Transistors OC 44 i als Funktion des Neutronenflusses. Man beachte die Linearität bei der Darstellung  $1/\tau_s = f(\Phi)$ .

Bemerkenswert ist der Unterschied der Lebensdauer gegenüber derjenigen im Basisvolumen von ca. 2 Zehnerpotenzen\*).

Dieselben Messungen sind auch bei 45°C ausgeführt worden. Es zeigte sich, dass zur Anpassung eine Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer angenommen werden muss. Mit dem Wert  $\tau_{45^\circ\text{C}} = 1,5 \cdot \tau_{0^\circ\text{C}}$  erhält man Übereinstimmung mit dem Experiment. Dieses Ergebnis liefert in der Darstellung  $\tau/\tau_0 = (T/T_0)^x$  einen Exponenten  $x = 2,6$ . Zum Vergleich seien die nach M. LAX<sup>17)</sup> berechneten Werte 1,5 und 3,0 (abhängig vom Rekombinationsmodell) für die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer gegeben.

### Statische Kollektorspannung $V_0$

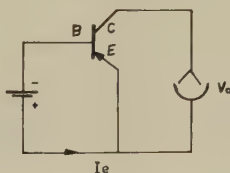


Fig. 8

Schaltung zur Messung der statischen Kollektorspannung  $V_0$ .

Die näherungsweise Berechnung dieses Effektes kann durch eine Modifikation der Shockleyschen Transistorgleichung erfolgen<sup>(11)</sup>, Gleichung (2.14))

$$I_E = a_{11} e^{A V_{EB}} + b_1 e^{A/2 V_{EB}} - a_{12} e^{A V_{CB}}, \quad (8)$$

$$I_C = -a_{21} e^{A V_{EB}} + a_{22} e^{A V_{CB}} + b_2 e^{A/2 V_{CB}} \quad \text{für} \quad e^{A/2 V} \gg 1,$$

wo die Terme  $b_1 e^{A/2 V_{EB}}$  und  $b_2 e^{A/2 V_{CB}}$  eine Näherung des  $pn$ -Übergangs-Rekombinationsstroms im Sinne der Gleichung (6b) darstellen. Mit diesem Gleichungssystem lässt sich  $I_E(V_0)$  ausrechnen.

$$I_E = \frac{b_2^2 \left( \frac{a_{21}}{b_2} b_1 x \left( x^2 - \frac{a_{22}}{a_{21}} \right) + a_{11} x^2 - a_{12} \right)}{a_{21} \left( x^2 - \frac{a_{22}}{a_{21}} \right)^2} \quad \text{mit} \quad x = e^{A/2 V_0}. \quad (9)$$

Für grosse Ströme  $I_E$  geht  $V_0$  wegen des Nenners asymptotisch gegen  $V_0 = kT/q \ln a_{22}/a_{21}$ , wie dies nach der (ursprünglichen) Shockley-Theorie zu erwarten war.

\*) Die Lebensdauern der unbestrahlten Transistoren unterscheiden sich ebenfalls sehr stark, und zwar an demselben Transistor (s. Diskussion Seite 926). Interessant wäre ein Vergleich der Basis- und  $pn$ -Übergangs-Lebensdauern in anderen Halbleitertransistoren vor und nach der Bestrahlung.



In Fig. 9 wurde eine Analysis der statischen Spannung  $V_0$  eines bestrahlten Transistors OC 45 nach Gleichung (9) durchgeführt. Man erhält bei kleineren Strömen eine krasse Abweichung (Kurve a) vom Shockley'schen Verhalten (Kurve b). Die Abweichungen zwischen der nach Gleichung (9) berechneten und der gemessenen Kurve dürften eine Folge der verwendeten Näherung sein.

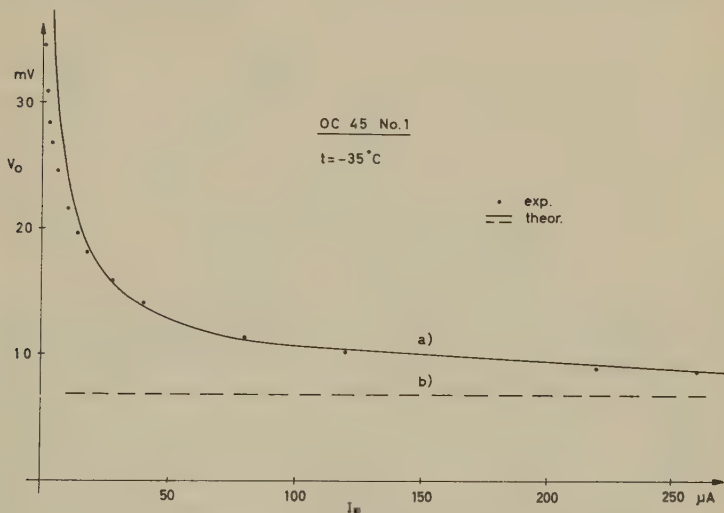


Fig. 9

Berechnung der statischen Kollektorspannung  $V_0$  eines Transistors OC 45 (Kurve a) nach Gleichung (9). Die ursprüngliche Shockley-Theorie<sup>7)</sup> gibt (in Kurve b) nur das asymptotische Verhalten richtig wieder.

### Sperrströme der Emitter- und Kollektordioden

**Grundlagen:** Der Strom einer in Sperrichtung vorgespannten Diode ist nach der (ursprünglichen) Shockley-Theorie<sup>7)</sup> spannungsunabhängig, wenn die Bedingung  $\exp(-A V) \gg 1$  erfüllt ist: Der Sperrstrom zeigt eine Sättigung. Dies beobachtet man in guter Näherung an Ge-Dioden bei Zimmertemperatur.

Sperrstrommessungen z. B. an Si-Dioden bei Zimmertemperatur<sup>10)</sup> sowie an Ge-Dioden bei tiefen Temperaturen<sup>3)</sup> ergeben jedoch eine Zunahme mit steigender Vorspannung, und zwar lange bevor Multiplikation bzw. Zenereffekt auftritt. Dieses Verhalten kann durch die Erzeugung von Ladungsträgern im  $pn$ -Übergang gedeutet werden<sup>10)</sup>. (Im folgenden wird durchwegs die Bezeichnung «Rekombination» verwendet. Im Falle der «Erzeugung» von Ladungsträgern wird die Rekombinationsrate negativ.)

Die Rekombinationsrate ist unabhängig von der Sperrspannung, sobald diese einige  $kT/q$  beträgt. Da sich aber die Sperrstromdichte aus der Integration der Rekombinationsrate über die (spannungsabhängige) Breite des  $p$ - $n$ -Überganges ergibt, zeigt der Sperrstrom nun keine Sättigung mehr, sondern nimmt mit wachsender Sperrspannung zu. Man erhält nach SAH *et al.*

$$|j_{rg}| = \left| \int_{-W_J/2}^{+W_J/2} R(x) dx \right| = \frac{q n_i}{\tau_{p0}} e^{-\frac{E_t - E_i}{kT}} W_J \quad (10)$$

und für einen abrupten, auf der  $n$ -Seite schwach dotierten  $p$ - $n$ -Übergang

$$j_{rg} = \frac{q n_i}{\tau_{p0}} e^{-\frac{E_t - E_i}{kT}} \left[ \frac{2 \epsilon \epsilon_0}{q n_0} (\Psi_D - V) \right]^{1/2} \quad (10a)$$

$\epsilon_0$  = absolute Dielektrizitätskonstante

$\epsilon$  = relative DK (16 für Ge)

$j_{rg}$  ist also proportional zu  $\sqrt{\Psi_D - V}$ .

Aus der Temperaturabhängigkeit von  $j_{rg}$  lässt sich die Lage des Niveaus relativ zur intrinsic Fermikante angeben, wobei eine eventuelle Variation von  $\tau_{p0}$  mit  $T$  gegenüber der Variation von  $n_i$  und  $\exp[-(E_t - E_i)/kT]$  vernachlässigt wird. Man erhält (siehe Gleichung (51) in <sup>10</sup>):

$$\frac{d \ln j_{rg}/T^{5/2}}{d \ln T} = \frac{1}{k} \left[ \frac{E_{g0}}{2} \mp (E_t - E_i) \right]. \quad (11)$$

$E_{g0}$  = Breite der verbotenen Zone bei 0° K = 0,785 eV

Daraus folgt  $\pm (E_t - E_i)$ , wobei wie in allen vorherigen Experimenten das Vorzeichen aus dem Experiment allein nicht entschieden werden kann.

Der gesamte Sperrstrom in einer Transistordiode setzt sich aus einem Shockleyschen Diffusionsstrom  $I_0$  und einem Rekombinationsstrom  $I_{rg}$  nach SAH zusammen.  $I_0$  kann bei den betrachteten Transistorexemplaren in guter Näherung als unabhängig von den Lebensdauern der Minoritätsladungsträger betrachtet werden, hängt allerdings wegen der Spannungsabhängigkeit von  $W$  etwas von der Vorspannung ab ( $W = W_0 - \Delta W_J(V)$ ).

Bestrahlt man den Transistor mit schnellen Neutronen, so erwartet man wegen der Abhängigkeit der Lebensdauer vom integrierten Neutronenfluss eine zu  $\Phi$  proportionale Zunahme des Sperrstromes, während  $I_0$  konstant bleibt. Daher lässt sich  $I_{rg}$  experimentell vom gesamten Sperrstrom trennen. Zur Untersuchung der Sperrströme sind drei Transistoren OC 44 mit schnellen Neutronen bestrahlt worden \*).

\*) Zur Kontrolle von Oberflächeneinflüssen wurde ein Exemplar während ca. 2 Monaten unter verschiedenen Belastungsverhältnissen bei Temperaturen zwischen 25°C und 60°C auf Reproduzierbarkeit der Sperrströme hin kontrolliert. Es konnte kein systematischer Gang festgestellt werden.

*Ergebnisse der Experimente:* Die Zunahme des Kollektorsperrstromes mit der Bestrahlungsdosis ist für einen typischen Fall in Figur 10 aufgetragen. Der Emittersperrstrom zeigt das gleiche Verhalten. Die Streuung der Messpunkte kann allein durch Schwankungen der Messtemperatur erklärt werden. Die Sperrstromzunahme erweist sich als linear abhängig von  $\Phi$ . Damit wird auch für  $j_{rg}$  die Gleichung (4) bestätigt.

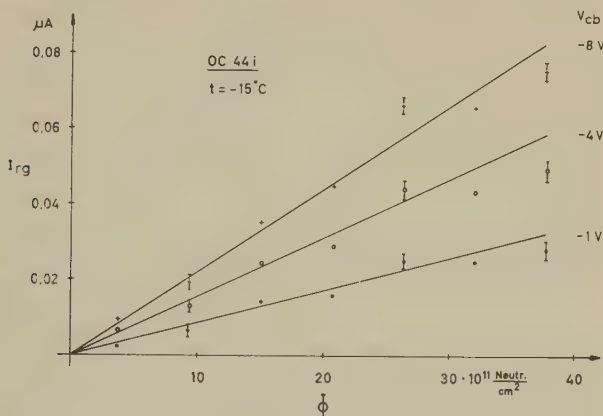


Fig. 10

Zunahme des gemessenen Kollektorsperrstroms (Basis mit Emitter kurzgeschlossen) eines Ge-pnp-Transistors OC 44 als Funktion des integrierten Neutronenflusses. Die Emittersperrströme zeigen ein ähnliches Verhalten.

Die Abhängigkeit von  $\ln j_{rg}/T^{5/2}$  mit  $1/T$  ist in Figur 11 aufgetragen und bestätigt Gleichung (11). Die Punkte sind Mittelwerte aus den Geraden nach Figur 10 für die einzelnen Messtemperaturen. Man erhält daraus:

$$\text{Kollektor-Diode } E_t - E_i = 0,11 \text{ eV}$$

$$\text{Emitter-Diode } E_t - E_i = 0,10 \text{ eV}$$

Trägt man  $\log I_{rg}$  nach verschiedenen Bestrahlungsdosen gegen  $\log |\Psi_D - V|$  auf, so erhält man Geraden mit dem Anstieg  $x$  entsprechend der Beziehung  $I_{rg} \sim (\Psi_D - V)^x$ . Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1

$\Phi \left( \cdot 10^{11} \frac{\text{Neutr.}}{\text{cm}^2} \right)$	3,7	9,3	15,0	20,7	26,3	32,0	37,7
$x$	0,31	0,43	0,42	0,38	0,39	0,43	0,56

Im Mittel gilt  $I_{rg} = \text{const } (\Psi_D - V)^{0,4}$ ; der Exponent ist etwas kleiner, als dies bei einem abrupten  $p$ - $n$ -Übergang zu erwarten wäre. Ein Einfluss des Oberflächenstromes wurde diskutiert, erscheint indessen unwahrscheinlich.

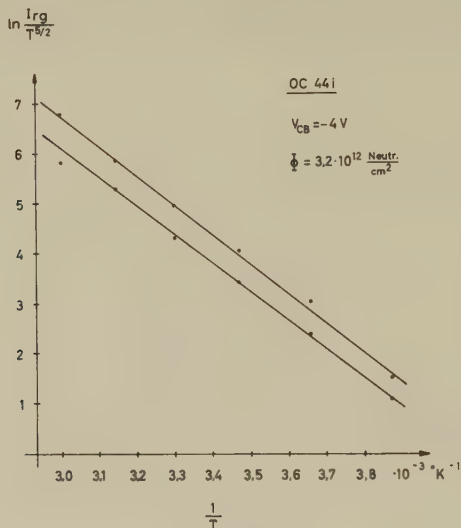


Fig. 11

Temperaturabhängigkeit der Ströme aus Figur 10 bei einer bestimmten Vorspannung und einem bestimmten Neutronenfluss nach Gl. (11).

Berechnung der Lebensdauer aus den Sperrstromdaten: Bei bekannter Lage des Rekombinationsniveaus lässt sich nach Gleichung (10) die Lebensdauer  $\tau_{p0}$  ausrechnen. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten der Abspaltung des Oberflächenanteils beim unbestrahlten Transistor können wir nur die Grösse  $1/\tau_{p0} - 1/\tau_{pi}$  ermitteln. Das Ergebnis ist in Figur 12 dargestellt. Zu beachten sind die so berechneten sehr kleinen Lebensdauern, die noch um ca. eine Zehnerpotenz kleiner sind als die bei der Stromverstärkung bei kleinen Stromdichten erhaltenen Werte.

Zusammenfassend sei festgehalten, dass die von SAH *et al.* auf Si-Dioden angewandte Theorie sich auch auf den durch Bestrahlung zusätzlich erzeugten Sperrstrom in Ge-Transistoren anwenden lässt. Durch geeignete Wahl der zwei Parameter  $E_t$  und  $\tau$  kann man die Messergebnisse quantitativ deuten, wobei die Spannungsabhängigkeit nur mässige Übereinstimmung ergibt. Die Lage des Niveaus  $E_t$  ist vergleichbar mit den aus den vorherigen Bestimmungen erhaltenen Werten. Die Lebensdauern sind um ca. 3 Zehnerpotenzen kleiner als die im Basisvolumen gemessenen.

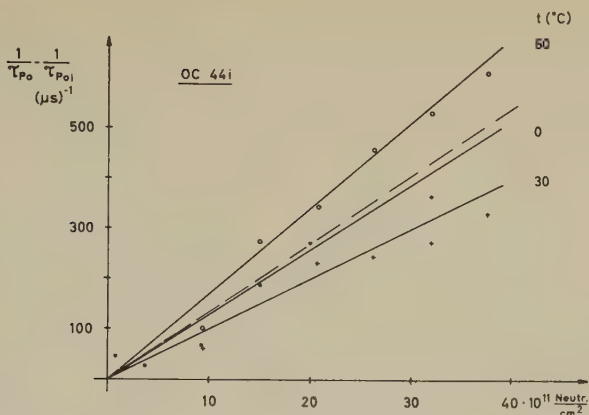


Fig. 12

Aus Figur 10 und 11 mit Hilfe der Gl. (10a) berechnete Lebensdauer im  $pn$ -Übergang als Funktion des integrierten Neutronenflusses.

### Diskussion

1. Die heute bestehende Theorie des Transistors und der Diode konnte bei allen Messungen (Sperrströme, Stromverstärkung bei geringen und grossen Stromdichten, statische Spannung, Ersatzschema, breakdown-Spannung, Diodenkapazität) mit Erfolg zur Auswertung herangezogen werden<sup>16)</sup>. Hierbei zeigte sich (vgl. auch z. B. <sup>11)</sup>), dass die ursprüngliche Shockley-Theorie des Transistors bei Ge-Transistoren nur in einem verhältnismässig engen Temperatur- (ca.  $25 \div 70^\circ\text{C}$ ) und Stromdichtenbereich (ca.  $0,06 + 0,25 \text{ Amp/cm}^2$ ) gilt. Bei niedrigeren Temperaturen und kleineren Stromdichten ist der Einfluss der Rekombination in den Raumladungsgebieten der Dioden und bei grossen Stromdichten das elektrische Feld in der Basis zu berücksichtigen.

2. Mit Hilfe des Hall-Shockley-Read-Modells mit einem Niveau kann die Rekombination von Ladungsträgern an durch Neutronen erzeugten Rekombinationszentren im Transistor im allgemeinen gut interpretiert werden, wie die Messungen (Figures 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11) zeigen. Dies kann allerdings auch mit der relativen Unempfindlichkeit der angewandten Messmethoden gegen Details der Rekombinationsstatistik gedeutet werden. Eine Ausnahme bildet die Temperaturabhängigkeit der Stromverstärkung bei grossen Stromdichten, welche nicht befriedigend erklärt werden konnte.

3. Sehr interessant ist ein Vergleich der aus den Messungen gewonnenen Parameter  $E_i$  und  $\tau$  untereinander und mit der Literatur. Die Messergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Der absolute Fehler von  $E_t - E_i$  beträgt ca.  $1 kT$ , d. h. ca. 0,025 eV bei Zimmertemperatur. Die Lebensdauern, deren Werte auf die Lage des Niveaus sehr empfindlich sind, sind um ca. einen Faktor 2 ÷ 3 unsicher.

Tabelle 2

Stromverstärkung	$E_t - E_i$ eV	$\tau_{p0} \left( \Phi = 3 \cdot 10^{12} \right. \\ \times \left. \frac{\text{Neutr.}}{\text{cm}^2} \right) \mu s$	$\tilde{K} = \frac{\Delta(1/\tau)}{(1/\tau_i) \Delta\Phi} \\ \cdot 10^{-11} \left( \frac{\text{Neutr.}}{\text{cm}^2} \right)^{-1}$	Transistor
Grosse Stromdichten	0,14	0,7	0,22	OC 76
Kleine Stromdichten	0,07	0,032	0,23	OC 44
Sperrströme	0,11	0,0024		OC 44

Die erste Spalte zeigt, dass alle Niveaus relativ nahe an der Bandmitte liegen ( $\Delta E_{\text{Ge}} = 0,66$  eV bei Zimmertemperatur). Der mittlere Abstand beträgt 0,11 eV. Mit  $\Delta E = 0,66$  eV ergibt sich der Abstand vom Leitungsband zu  $E_c - E_t = 0,22$  eV (bei dieser Berechnung ist  $E_t - E_i$  als temperaturunabhängig angenommen worden).

In der Literatur werden bei sehr verschiedenen Bestrahlungsarten und Messmethoden Werte von  $0,18 \div 0,34$  eV für  $n$ -Ge angegeben<sup>14)</sup>.

Die grosse Streuung deutet darauf hin, dass der Charakter der erzeugten Störstellen vom Spektrum der verwendeten Neutronen abhängt. Unser Wert liegt in der Nähe der von der Mehrzahl der Autoren angegebenen Werte ( $0,20 \div 0,23$  eV).

Sehr bemerkenswert an Tabelle 2 sind die Lebensdauern  $\tau_{p0}$  (der Einfluss der Ladungsträgerkonzentration nach Shockley-Read ist eliminiert), die bei den einzelnen Messmethoden bis zu einem Faktor  $10^3$  differieren. Diese krassen Unterschiede liegen weit ausserhalb der Messfehler. Dazu ist folgendes zu bemerken: Die angegebenen Lebensdauern sind durch die angewandte Neutronendosis  $\Phi = 3 \cdot 10^{12}$  Neutr./cm<sup>2</sup> bereits so stark reduziert worden (siehe Fig. 4, 7, 12), dass eventuelle Unterschiede bei den unbestrahlten Transistoren vernachlässigbar sind\*).

Es ist zu beachten, dass der 1. Wert aus Tabelle 2 die Lebensdauer im Basisvolumen wiedergibt, während die 2. und 3. Messung Werte aus den  $pn$ -Übergängen darstellen.

Es sei erwähnt, dass bereits früher PELL<sup>3)</sup> an Ge-Dioden sehr viel kleinere Lebensdauern im  $pn$ -Übergang (ca. um einen Faktor 50 bei 300°K) als im angrenzenden (feldfreien) Volumen festgestellt hat.

\*) Im übrigen ergeben sich im Falle der Stromverstärkung bei grossen und kleinen Stromdichten (Figur 4 und 7) Werte für die Lebensdauern der unbestrahlten Transistoren, die derselben extrapolierten Neutronendosis entsprechen.



Im folgenden werden verschiedene Erklärungsmöglichkeiten diskutiert:

Inhomogene Bestrahlung. Da die mittlere Weglänge der Neutronen ca. 6 cm beträgt, die Dimensionen des aktiven Teils des Transistors aber nur von der Grössenordnung 1 mm sind, erscheint dieser Grund nicht plausibel.

Die Zahl der Störstellen sei im  $pn$ -Übergang grösser als im Basisvolumen. Dazu ist zu bemerken, dass die Breite des  $pn$ -Überganges variiert werden kann. Er erfasst z. B. bei grossen negativen Vorspannungen Gebiete aus dem Basisvolumen. Es wurde aber keine Zunahme der Lebensdauer mit steigender negativer Vorspannung festgestellt. Dies legt die Vermutung nahe, dass im ganzen Transistor die gleiche Störstellenkonzentration vorhanden ist. Diese Erklärung ist auch deshalb unwahrscheinlich, weil selbst im  $pn$ -Übergang die Lebensdauern je nach Messmethode um eine Grössenordnung differieren (Sperrstrom und Stromverstärkung bei kleinen Strömen).

Mehrniveau-Modell für die erzeugten Störstellen. Bei Niveaus mit mehreren Energien im verbotenen Band, welche untereinander kleine Übergangswahrscheinlichkeiten haben, würden sich die reziproken Lebensdauern addieren, d. h. diese Tatsache würde nur eine leichte Modifikation der gemessenen Lebensdauern ergeben.

Variation der Geschwindigkeit  $v_{th}$  (nach Gleichung (3)) der Minoritätsträger im elektrischen Feld des  $pn$ -Überganges. Die Driftgeschwindigkeit in den elektrischen Feldern der  $pn$ -Übergänge ist bei den gemessenen Transistorexemplaren höchstens von der gleichen Grössenordnung wie die thermische Geschwindigkeit, kann also die beobachteten Lebensdauerunterschiede ebenfalls nicht erklären.

Variation des Einfangquerschnittes. In einer Arbeit von M. LAX<sup>17)</sup> wird gezeigt, dass es möglich ist, unter der Annahme einer komplizierten Struktur einer Störstelle das Auftreten von sehr grossen Einfangquerschnitten bei kleinen Konzentrationen von Ladungsträgern zu erklären. Dies würde auch eine Erklärung dafür liefern, dass die gemessenen Lebensdauern in der Reihenfolge der Tabelle 2 (die Ladungsträgerkonzentration im Falle der Sperrströme ist am kleinsten) abnehmen. Zur genaueren Abklärung der bei unseren Messungen aufgetretenen Lebensdauerunterschiede sind weitere Experimente notwendig. Dabei hoffen wir, spezifischere Aussagen über die Rekombinationsvorgänge über Störstellen im Gitter zu erhalten.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. E. BALDINGER, unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, herzlich danken für seine Initiative bei der Wahl des Themas, für sein förderndes Interesse bei der Durchführung der Messungen und für seine Hilfe bei der Abfassung der Arbeit.

Herrn PD Dr. W. CZAJA danke ich für seine wertvollen, klärenden Diskussionen und für die Durchsicht des Konzepts, ferner Herrn Prof. Dr. M.-A. NICOLET als meinem Mentor während des ersten Jahres.

Herr Dr. MÜLLER fertigte freundlicherweise Schlitze von den untersuchten Transistoren an.

Der Stiftung Hasler-Werke, Bern, sei gedankt für ihre finanzielle Unterstützung.

### Literaturverzeichnis

- <sup>1)</sup> G. BEMSKI, *Recombination in semiconductors*, Proc. IRE 46, 990–1004 (1958).
- <sup>2)</sup> G. C. MESSENGER and J. P. SPRATT, *The effects of neutron irradiation on Ge and Si*, Proc. IRE 46, 1038–1044 (1958).
- <sup>3)</sup> E. M. PELL, *Reverse current and carrier lifetime as a function of temperature in Ge-junction-diodes*, Journ. appl. Phys. 26, 658–665 (1955).
- <sup>4)</sup> R. N. HALL, *Electron-hole recombination in Ge*, Phys. Rev. 87, 387 (1952).
- <sup>5)</sup> W. SHOCKLEY and W. T. READ, *Statistics of the recombination of holes and electrons*, Phys. Rev. 87, 835–842 (1952).
- <sup>6)</sup> C. T. SAH and W. SHOCKLEY, *Electron-hole recombination statistics in semiconductors through flaws with many charge conditions*, Phys. Rev. 109, 1103–1115 (1958).
- <sup>7)</sup> W. SHOCKLEY, *The theory of pn-junctions and pn-junction-transistors*, B.S.T.J. 28, 435–489 (1949).
- <sup>8)</sup> E. S. RITTNER, *Extension of the theory of the junction transistor*, Phys. Rev. 94, 1161–1171 (1954).
- <sup>9)</sup> W. M. WEBSTER, *On the variation of junction-transistor current amplification factor with emitter current*, Proc. IRE 42, 914–920 (1954).
- <sup>10)</sup> C. T. SAH, R. N. NOYCE, and W. SHOCKLEY, *Carrier generation and recombination in pn-junctions and pn-junction characteristics*, Proc. IRE 45, 1228–1243 (1957).
- <sup>11)</sup> M.-A. NICOLET, *Über die Gültigkeitsgrenzen und die modellmässige Begründung des Ersatzschemas von Flächentransistoren*, Helv. Phys. Acta 32, 58–77 (1959). Vgl. auch Dissertation, Basel, 30. 4. 1958.
- <sup>12)</sup> S. WANG and T. T. WU, *On the theory of DC amplification factor of junction transistors*, IRE Trans. el. Dev. 2, 162–169 (1959).
- <sup>13)</sup> VAVILOV *et al.*, Soviet Phys. JETP 5, 579 (1957).
- <sup>14)</sup> G. K. WERTHEIM, *Recombination properties of bombardment defects in semiconductors*, Journ. appl. Phys. 30, 1166–1174 (1959).
- <sup>15)</sup> E. BALDINGER, H. BILGER und M.-A. NICOLET, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluss und die Erzeugung von Gitterstörstellen in Ge*, Helv. Phys. Acta 32, 78–88 (1959).
- <sup>16)</sup> H. BILGER, *Untersuchungen von Rekombinationsvorgängen in neutronenbestrahlten Ge-pnp-Transistoren*, Dissertation Basel 1961.
- <sup>17)</sup> M. LAX, *Giant traps*, Advances in semiconductor science pp. 66–73, Pergamon Press, London (1958).

# Die Rydberg-Serien im Absorptionsspektrum des NO-Moleküls

von K. P. Huber

Physikalisches Institut der Universität, Basel

(27. IX. 1961)

*Abstract.* The absorption spectrum of nitric oxide (NO) has been photographed in the region of the He-continuum (from 600 Å to 900 Å), using the first order of a 1-m- and the first and second order of a 3-m-vacuum grating spectrograph.

The plates show TANAKA's  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -Rydberg type series of bands (table 2, 3, 4) and numerous bands of lower intensity (table 1), the wave numbers of which apparently do not fit any Rydberg formula.

The well-known Rydberg states of N<sub>2</sub>, CO and O<sub>2</sub> are thoroughly discussed (figure 4 and table 5), and the dissociation of the molecule from these particular states is considered. This, combined with a comparison of the NO<sup>+</sup> states with the first excited states of N<sub>2</sub> and CO (figure 5), makes possible to assign, on the basis of the computed quantum defects, the following electron configurations to the terms of the  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -series:

$\alpha$ -series:  $\{ \dots (x\sigma)^2 (w\pi)^3 v\pi, a^3\Sigma^+ \} \cdot n s \sigma, {}^2\Sigma^+; n = 3, 4, \dots$

$\beta$ -series:  $\{ \dots (x\sigma)^2 (w\pi)^3 v\pi, ? \} \cdot n p \sigma, {}^2?; n = 4, 5, \dots$

$\gamma$ -series:  $\{ \dots x\sigma (w\pi)^4 v\pi, A^1\Pi \} \cdot n p \sigma, {}^2\Pi; n = 4, 5, \dots$

Likewise, table 5 gives an interpretation of the states  $A^2\Sigma^+$ ,  $E^2\Sigma^+$ ,  $C^2\Pi$ ,  $D^2\Sigma^+$  and  $F^2A$  of NO; all arising from the  $X^1\Sigma^+$  state of NO<sup>+</sup> by adding one electron in a Rydberg orbital.

## I. Einleitung

1. Die Deutung des NO-Absorptionsspektrums (siehe WATANABE<sup>1</sup>), welches fast ganz im Vakuumultraviolett liegt, hat in neuerer Zeit durch eine Arbeit von LAGERQVIST und MIESCHER<sup>2</sup>) Fortschritte gemacht. Jedoch fehlt bis jetzt die Einordnung der in diesem Gebiet beobachteten Terme in Rydberg-Serien, die zur ersten Ionisationsgrenze bei 9,25 eV (1340 Å) konvergieren, obwohl sich schon unter den niedrigsten angeregten NO-Termen ausgesprochene Rydberg-Terme befinden, d. h. Terme, deren Rotations- und Schwingungs-Konstanten wegen der nur geringen

Wirkung des Leuchtelektrons auf den Molekülumpf sehr nahe mit den Konstanten des Grundzustandes  $X\ ^1\Sigma^+$  von  $\text{NO}^+$  übereinstimmen. Rydberg-Terme führen in der Dissoziation zu mindestens einem «configurationally» angeregten Atom. Solche in Serien angeordnete Terme mit dem Molekülumpf  $\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4, ^1\Sigma^+$  sind sicher zu erwarten; doch sind im Spektrum den Übergängen zu den Rydberg-Termen Absorptionen zu Nicht-Rydberg-Termen überlagert. Die Rydberg-Terme werden durch die Nicht-Rydberg-Terme zum Teil stark, zum Teil schwach gestört. Ausserdem werden im Absorptionsprozess Schwingungen angeregt wegen der grossen Differenz der Kernabstände in den Grundzuständen  $\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4 v\pi, ^2\Pi$  des Moleküls und  $\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4, ^1\Sigma^+$  des Ions. Das Absorptionsspektrum zwischen 1600 und 1300 Å ist aus diesen Gründen sehr komplex.

Wohldefinierte Rydberg-Serien im NO-Spektrum sind jedoch schon vor langem von TANAKA<sup>3)</sup> im Gebiet des He-Kontinuums (600–900 Å) gefunden worden. Diese Serien müssen in der Grenze zu angeregten Zuständen des Ions mit den Elektronenkonfigurationen  $\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^3 v\pi$ , resp.  $\dots x\sigma (w\pi)^4 v\pi$  führen. Die Kernabstände in diesen Grenztermen werden nur wenig vom Kernabstand des NO-Grundzustandes differieren. WATANABE<sup>4)</sup> hat gezeigt, dass eine dieser Serien sich energetisch sehr genau mit dem einzigen bisher bekannten angeregten Zustand von  $\text{NO}^+$  verknüpfen lässt. Die anderen Serien haben noch keine Deutung erfahren.

Die vorliegende Untersuchung soll zur Klärung der höheren Rydberg-Serien beitragen. Dazu dienen einerseits neue photographische Aufnahmen mit grösserer Dispersion, als sie bisher vorlagen, andererseits ein ins Einzelne gehender Vergleich der theoretischen und empirischen Kenntnisse mit den Rydberg-Termen der Nachbar-Moleküle  $\text{N}_2$ , CO und  $\text{O}_2$ .

## II. Neuaufnahmen im Gebiet des He-Kontinuums

### A. Experimentelles

2. Zur Untersuchung des NO-Absorptionsspektrums zwischen 600 und 900 Å dienten zwei verschiedene Spektrographen:
1. Der 1-m-Vakuumspektrograph in Basel: Er enthält ein aluminisiertes Bausch-&-Lomb-Gitter mit 30000 Linien/inch und einem ausgeprägten Blaze in der Gegend von 800 Å. Die Breite des Spaltes betrug 0,01 mm. Photographiert wurde in 1. Ordnung (8,3 Å/mm) auf Ilford-Q<sub>2</sub>-Platten. 1 Stunde Expositionszeit ergab eine genügende Schwärzung der Platte.
2. Das 3-m-Vakuummgitter in Ottawa: Das verwendete Gitter ist platiert und besitzt 15000 Linien/inch. Mit einer Spaltbreite von 0,02 mm



wurden die NO-Banden in 1. Ordnung ( $5,6 \text{ \AA/mm}$ ) und 2. Ordnung ( $2,8 \text{ \AA/mm}$ ) ebenfalls auf Ilford-Q<sub>2</sub>-Platten aufgenommen. Die 3. Ordnung erwies sich stark von Emissionslinien und -banden der 1. Ordnung überlagert.

In beiden Fällen war die Lichtquelle eine schwach kondensierte Entladung durch Helium von ca. 10 mm Hg Druck, wie sie von HOPFIELD<sup>5)</sup> und mehrfach von TANAKA<sup>3)6)7)8)</sup> beschrieben worden ist. Wesentlich zur Erzeugung eines intensiven Kontinuums ist die sorgfältige Reinigung des Heliums, besonders die Entfernung von Wasserstoff.

Am 1-m-Spektrographen verwendeten wir ein  $\Pi$ -förmiges, mit Ni-Elektroden versehenes Entladungsrohr von 42 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Vorgeschaltet war eine Löschfunkenstrecke mit Cu-Elektroden. Als Spannungsquelle diente ein 12 kV, 600 VA Transformator, dessen Primärseite am Ausgang eines 2 kVA Variacs angeschlossen war. In den Sekundärkreis war eine Kapazität von 1640 pF geschaltet. Die Spannung an der Kapazität betrug 5 bis 7 kV.

Das Helium zirkulierte mittels einer Hg-Diffusionspumpe in einem geschlossenen Kreislauf durch Entladungsrohr und Spektrographen. Zur Entfernung des Wasserstoffs liessen wir das Helium unmittelbar vor dem Eintritt ins Entladungsrohr über ca. 10 g aktiviertes Uran strömen. SPEDDING u. a.<sup>9)</sup> weisen darauf hin, dass Uran schon bei Zimmertemperatur heftig mit Wasserstoff reagiert, wenn es durch Hydrieren und Dehydrieren im Vakuum aktiviert worden ist. Solange das Uran wirksam war, erschien die rote Balmer-Linie ( $\lambda = 6563 \text{ \AA}$ ) viel schwächer als die benachbarte He-Linie ( $\lambda = 6678 \text{ \AA}$ ) und zeigte sich trotz des hohen He-Drucks im Spektrographen (ca. 5 mm Hg) und der Schichtdicke von 2 m keine Spur der starken Absorptionsbanden ( $D \leftarrow X$ ) von H<sub>2</sub> bei 800  $\text{\AA}$ .

Das NO-Gas, aus Kaliumnitrit durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure hergestellt und durch wiederholtes Fraktionieren im Vakuum gereinigt, strömte aus dem Vorratsballon durch ein Nadelventil direkt in den Spektrographen. Zur besseren Dosierung des NO-Stromes und um schwerer flüchtige Verbindungen wie N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O zurückzuhalten, wurde das NO-Gas im Vorratsgefäß kondensiert und sein Dampfdruck nur wenig über dem He-Druck im Spektrographen gehalten. Gekühlte Aktivkohle entfernte das NO wieder aus dem He-Kreislauf.

Am 3-m-Spektrographen wurde die in Fig. 1 abgebildete Gasfenster-Absorptionsanordnung verwendet, um das Eindringen von NO-Gas sowohl in den Spektrographen wie in die Lichtquelle zu verhindern. Das bereits erprobte He-Entladungsrohr konnte übernommen werden; es ist ebenfalls in Fig. 1 dargestellt. Die Spannung lieferte ein 12 kV Transformator, die parallel geschaltete Kapazität betrug 4000 pF. Als Vorschaltfunkenstrecke bewährten sich zwei flache, von einem starken Luftstrom

angeblasene Al-Elektroden im Abstand von 1 mm. Der He-Druck im Spektrographen betrug ca. 0,5 mm Hg.

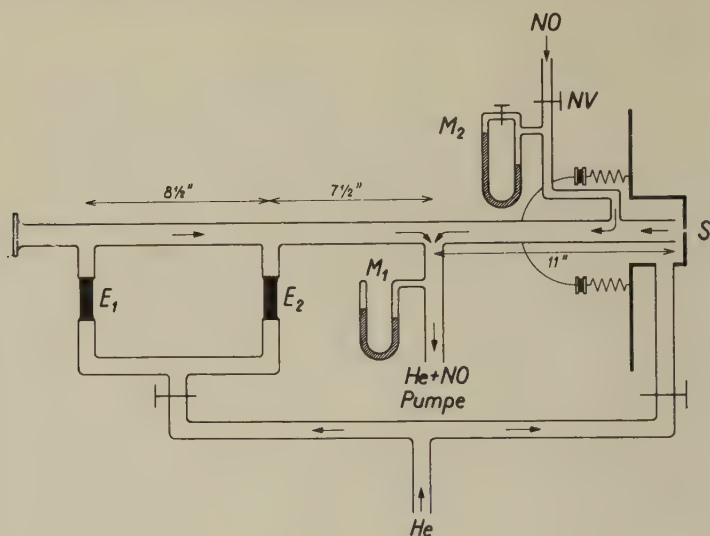


Fig. 1

Absorptionsrohr mit Gasfenster.

- |            |  |
|------------|--|
| $E_1, E_2$ | mit dem Pyrexrohr verschmolzene, wassergekühlte Cu-Elektroden mit Al-Rohr-Einlagen |
| $M_1$      | Hg-Manometer   |
| $M_2$      | Öl-Differentialmanometer   |
| $NV$       | Nadelventil  |
| $S$        | Spalt  |

Durch Vergleichen der am 1-m- und am 3-m-Spektrographen gewonnenen Spektren war es leicht möglich, auf den Platten aus Ottawa einige  $N_2$ -Banden als schwache Verunreinigung zu erkennen.

Als Referenzlinien dienten bei der Ausmessung der Platten Linien von H I, C I, N I, O I, Hg I und II. Ihre Wellenlängen wurden WILKINSONS<sup>10)</sup> Tabelle entnommen. Die Wellenlängen der ebenfalls benützten Ne I-Linien stammen von BOYCE<sup>11)</sup>. Die Wellenzahl einer scharf definierten Bandenkante kann bestenfalls mit einer Genauigkeit von  $10 \text{ cm}^{-1}$  angegeben werden.

### B. Ergebnisse

3. Figur 2 und 3 zeigen das NO-Absorptionsspektrum zwischen 1000 und  $650 \text{ Å}$ , aufgenommen in 1. Ordnung am 1-m- und in 2. Ordnung am 3-m-Gitter. TANAKAS drei Rydberg-Serien, die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Serie, sind ihrer hohen Intensität wegen leicht erkennbar.



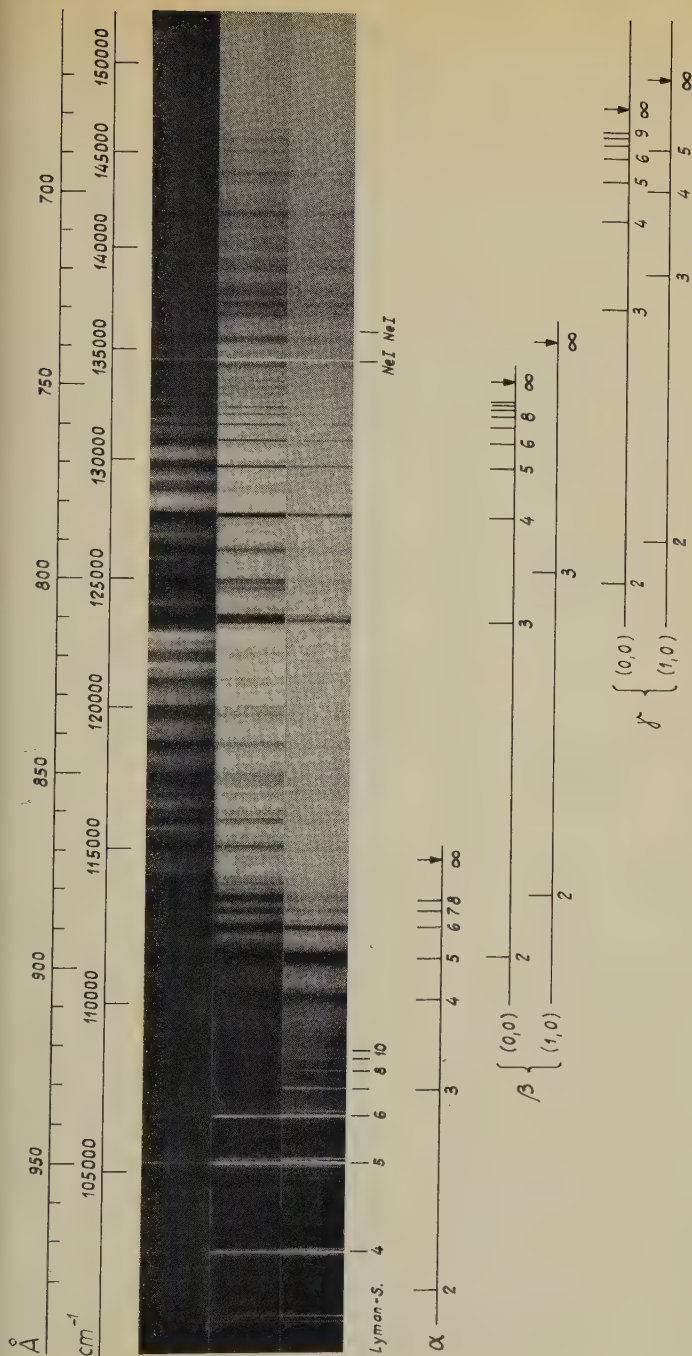


Fig. 2

Das NO-Absorptionsspektrum (schwarz = Absorption) bei verschieden hohem NO-Druck ( $\sim 10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  mm Hg), aufgenommen am 1-m-Gitter in 1. Ordnung.

Die Linien der Lyman-Serie sind durch Angabe der Hauptquantenzahl des Leuchtelektrons gekennzeichnet.

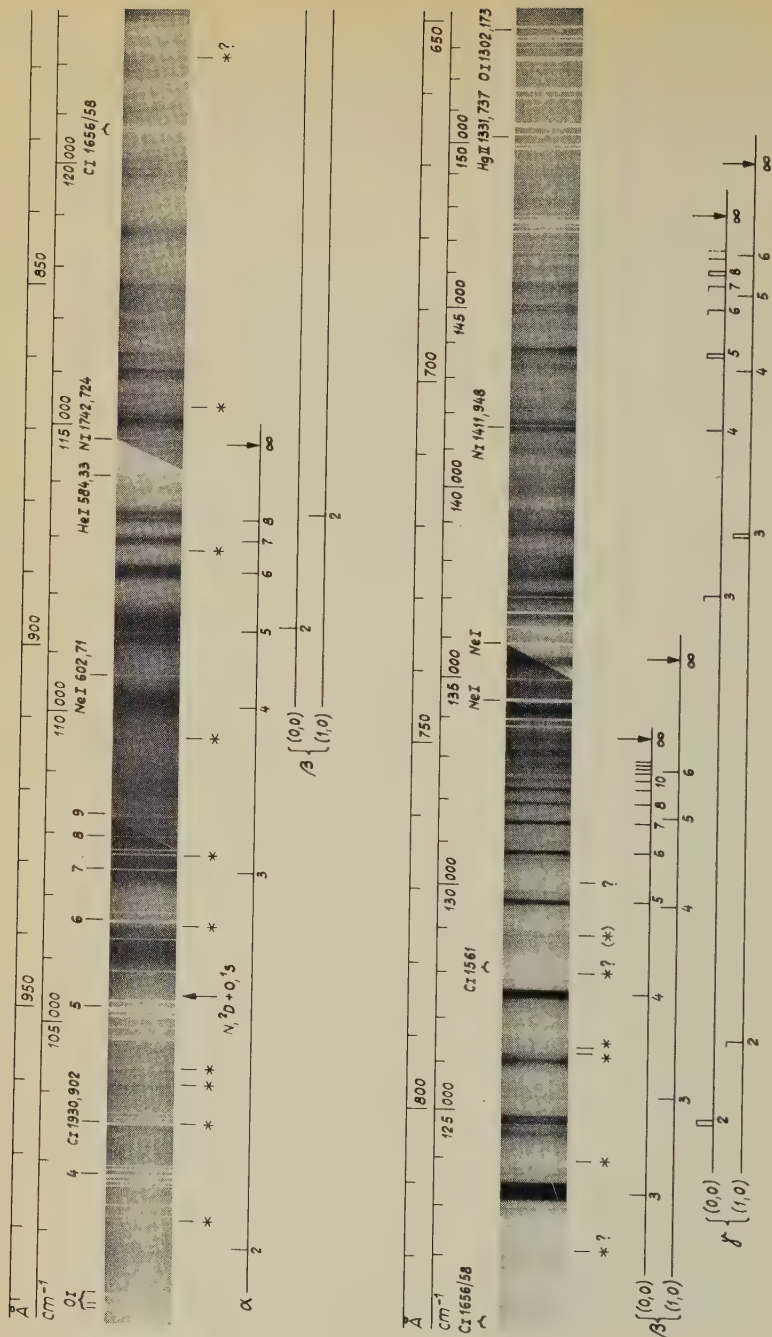


Fig. 3

Das NO-Absorptionsspektrum, aufgenommen am 3-m-Gitter in 2. Ordnung.

Lyman-Serie: siehe Anmerkung zu Figur 2. N<sub>2</sub>-Banden sind durch \* gekennzeichnet.

Tabelle 1

1	2	3		4
I	$\lambda$ (Å)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta G$	Bemerkungen
Progression I				
[3]	[876,04]	[114150]		kurzwelliger Rand einer 400 cm <sup>-1</sup> breiten Absorption.
5	868,06 v	115200	[1050]	$\Delta\nu = 110$ cm <sup>-1</sup> , r überlagert von
5	859,70 v	116320	1120	$\lambda = 868,89$ Å (s. Progr. II).
4	851,64	117420	1100	$\Delta\nu = 120$ cm <sup>-1</sup> , I(v) > I(r).
				kurzwelliger Rand einer 300 cm <sup>-1</sup> breiten Absorption.
Progression II				
8	868,89 v	115090	920	$\Delta\nu = 120$ cm <sup>-1</sup> , I(v) > I(r).
8	861,99 v	116010	890	$\Delta\nu = 130$ cm <sup>-1</sup> , I(v) > I(r).
2	855,43 v	116900		$\Delta\nu = 120$ cm <sup>-1</sup> , I(v) $\approx$ I(r).
Progression III (s. Fig. 2a)				
o	846,8 v	118090	1110	Dublettstruktur, $\Delta\nu = 120$ cm <sup>-1</sup> . d, W = 300 cm <sup>-1</sup> .
o	838,9 v	119200	1120	
o	831,1 v	120320	1160	
o	823,2 v	121480	[1070]	
o	[816,0]	[122550]		
Progression IV				
4	804,89 v	124240	1420	d, $\Delta\nu = 120$ cm <sup>-1</sup> , I(v) > I(r).
2	795,8 v	125660	1390	d, $\Delta\nu = 140$ cm <sup>-1</sup> , I(v) $\approx$ I(r).
1	787,1 v	127050		d, $\Delta\nu = 140$ cm <sup>-1</sup> , I(v) < I(r).
Progression V (Tanakas Progression P <sub>4</sub> )				
9	744,5 v	134320	1250	$\Delta\nu = 140$ cm <sup>-1</sup> .
10	737,63 v	135570		W = 300 cm <sup>-1</sup> , Dublettstruktur,
			1140	$\Delta\nu = 130$ cm <sup>-1</sup> .
9	731,5 v	136710		W = 200 cm <sup>-1</sup> , Dublettstruktur,
			[1050]	$\Delta\nu = 120$ cm <sup>-1</sup> .
[8]	[725,9] v	[137760]		$\Delta\nu = 130$ cm <sup>-1</sup> , überlagert.
Progression VI				
4	723,6	138200	1210	kurzwelliger Rand einer 600 cm <sup>-1</sup> breiten Absorption.
4	717,3 v	139410		W = 200 cm <sup>-1</sup> , Dublettstruktur,
			1170	$\Delta\nu = 120$ cm <sup>-1</sup> .
3	711,34 v	140580		Dublettstruktur, $\Delta\nu = 120$ cm <sup>-1</sup> .
	[705,7]	[141700]	[1120]	überlagert durch (o,o)-Bande
			[1130]	von g(4).
2	700,13 v	142830		$\Delta\nu = 140$ cm <sup>-1</sup> , I(v) $\leq$ I(r).

Tabelle 1 (Forts.)

1	2	3		4
I	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta G$	Bemerkungen
Progression VII				
[4]	[721,3]	[138640]	[1200]	$\Delta\nu = 100 \text{ cm}^{-1}$ . $W = 200 \text{ cm}^{-1}$ . überlagert von der (1,0)-Bande von $\gamma(4)$ .
5	715,1	139840	1160	
5	709,2 v	141000	1170	
4	703,38 v	142170	[1140]	
	[697,8]	[143310]		
Uebrige Banden				
[30]	941,9 v	106170	$\Delta\nu = 130 \text{ cm}^{-1}$ , vom langwelligen Teil einer $400 \text{ cm}^{-1}$ breiten, diffusen Absorption überlagert.	
5	880,5 v	113570	d, teilweise durch die (1,0)-Bande von $\beta(2)$ verdeckt.	
5	879,89	113650	s, schmale Bande.	
5	878,2	113870	d, Maximum einer $400 \text{ cm}^{-1}$ breiten Absorption (vgl. Progr. I).	
4	865,20 v	115580	$\Delta\nu = 110 \text{ cm}^{-1}$ , $I(\nu) > I(r)$ .	
5	849,98 v	117650	$W = 160 \text{ cm}^{-1}$ , Dublettstruktur, $\Delta\nu = 100 \text{ cm}^{-1}$ .	
5	842,8	118650	d, $W = 210 \text{ cm}^{-1}$ .	
5	835,14	119740	} Gruppe von 4 scharfen Banden.	
5	834,24	119870		
4	833,54	119970		
4	833,06	120040		
1	825,7 v	121110	$W = 350 \text{ cm}^{-1}$ .	
1	819,00 v	122100	scharfe Kante einer $400 \text{ cm}^{-1}$ breiten Absorption.	
2	813,67	122900	} scharfe, schmale Banden in der Umgebung der (0,0)-Bande von $\beta(3)$ .	
8	812,81	123030		
3	808,9	123620		
7	808,15	123740		
4	807,36	123860	d, $W = 150 \text{ cm}^{-1}$ .	
9	802,2 v	124660	Maximum innerhalb einer breiten Absorption von 125970 bis $126300 \text{ cm}^{-1}$ .	
10	792,71	126150	$W = 150 \text{ cm}^{-1}$ .	
2	789,6 v	126650	} schmale Banden in der Umgebung der (0,0)-Bande von $\beta(4)$ .	
2	786,29	127180		
3	785,48	127310		
3	784,81	127420		
1	781,98	127880	} in Fig. 3 von $N_2$ -Bande überlagert.	
3	777,48	128620		
3	776,70	128750		
4	775,80	128900		
3	775,13	129010	} Gruppe von 4 schmalen Banden.	

Tabelle 1 (Forts.)

1	2	3	4
I	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Bemerkungen
1	772,86 V	129390	$W = 160 \text{ cm}^{-1}$ $W = 80 \text{ cm}^{-1}$ teilweise verdeckt durch die (o,o)-Bande von $\beta(5)$ .
3	772,14 V	129510	
3	771,7	129580	
6	770,00	129870	$W = 80 \text{ cm}^{-1}$ teilweise verdeckt durch die (o,o)-Bande von $\beta(6)$ .
5	766,11	130530	
8	765,29 V	130670	
5	764,9	130740	$W = 80 \text{ cm}^{-1}$ teilweise verdeckt durch die (o,o)-Bande von $\beta(6)$ .
3	763,3	131010	
3	762,25	131190	
4	761,32	131350	$W = 80 \text{ cm}^{-1}$ teilweise verdeckt durch die (o,o)-Bande von $\beta(6)$ .
2	759,2	131720	
3	758,50	131840	
2	758,1	131910	$W = 80 \text{ cm}^{-1}$ teilweise verdeckt durch die (o,o)-Bande von $\beta(6)$ .
2	757,5	132010	
2	756,9	132120	
2	756,3	132220	$W = 80 \text{ cm}^{-1}$ teilweise verdeckt durch die (o,o)-Bande von $\beta(6)$ .
5	755,57 V	132350	
3	755,06	132440	
1	752,6	132870	$W = 80 \text{ cm}^{-1}$ $W = 90 \text{ cm}^{-1}$
6	751,20	133120	
6	750,64	133220	
1	749,79	133370	$W = 80 \text{ cm}^{-1}$ $W = 90 \text{ cm}^{-1}$
6	749,12	133490	
5	748,22	133650	
[5]	[741,3 V]	[134900]	$W = 150 \text{ cm}^{-1}$ $d, 600 \text{ cm}^{-1}$ breite Absorption(vgl. Progr.VI).
1	735,3 V	136000	
8	726,8 R	137590	
5	718,9 V	139100	$W = 200 \text{ cm}^{-1}$ , Dublettstruktur, $\Delta\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$ .
5	714,3	140000	
5	713,2	140210	
3	702,40 V	142370	$W = 200 \text{ cm}^{-1}$ , Dublettstruktur?
3	694,6	143970	
3	691,7 V	144570	
1	685,2	145940	$W = 300 \text{ cm}^{-1}$ , rot abgeschattiertes Aussehen

Anmerkung zu den Tabellen 1 bis 4

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

s = scharf

r = langwellige Komponente eines Dubletts

d = diffus

v = kurzwellige Komponente eines Dubletts

W = Bandenbreite

 $\Delta\nu$  = Dublettaufspaltung

R = langwellige Bandenkante

m = willkürliche Laufzahl

V = kurzwellige Bandenkante

n\* = effektive Hauptquantenzahl

Unsicherheiten werden durch eckige Klammern [] ausgedrückt.



Die grosse Zahl der übrigen schwächeren Banden ist weniger leicht in Progressionen oder gar Rydberg-Serien einzuordnen. Diese Banden stellen teils Übergänge zu Termen dar, die in der Dissoziation zu Ionen führen und somit einen sehr grossen Kernabstand und ein kleines Schwingungsquantum aufweisen, teils Absorptionen zu in Serien angeordneten Rydberg-Termen, die zu hochangeregten Zuständen des Ions mit mehr als einem bindungsschwächenden Elektron ( $v\pi$  oder  $u\sigma$ ) gehören, so dass infolge der grossen Änderung der Kernabstände Schwingungen im Absorptionsprozess angeregt werden. Die Situation ist ähnlich wie im Fall der zum 1. Ionisationspotential konvergierenden Terme, deren Kernabstand gegenüber dem des Grundzustandes stark verkleinert ist. Absorptionen zu stabilen Nicht-Rydberg-Termen mit homöopolarer Bindung liegen alle im langwelligen Teil des Spektrums oberhalb 869 Å, da die Termhöhe dieser Zustände weniger als 14,26 eV (869 Å) betragen muss. Dies ist die Lage der höchsten Dissoziationsgrenze über dem Grundzustand von NO, bei der das Molekül noch in «configurationally» unangeregte Atome, nämlich N,  $^2P^\circ$  und O,  $^1S$  dissoziieren kann.

Als Ergänzung zu den beiden Figuren 2 und 3 enthält Tabelle 1 die Wellenlängen  $\lambda$ , die Wellenzahlen  $\nu$  und die von Auge geschätzten Intensitäten  $I$  der ausgemessenen Banden mit Ausnahme der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Serie (siehe Tab. 2, 3, 4). Einige Banden werden provisorisch in Progressionen eingeordnet.

In Figur 2 und 3 ist deutlich ein kontinuierliches Absorptionsgebiet zu erkennen, das sich von 930 Å mit abnehmender Intensität bis zu 895 Å hinzieht. Die langwellige Grenze dieses Kontinuums entspricht einer Energie von 13,33 eV, d. h. einer Energie, die um nur 0,26 eV über der minimalen, zur Erzeugung der Dissoziationsprodukte N,  $^2D^\circ$  + O,  $^1S$  notwendigen Energie liegt. Es ist naheliegend, dieses Kontinuum dem Übergang aus dem  $^2II$ -Grundzustand in einen hochangeregten, instabilen Zustand zuzuschreiben, der sich nach den Regeln von WIGNER und WITMER aus diesen Produkten herleiten lässt. Zwei weitere, sehr ausgedehnte kontinuierliche Absorptionen sind in Figur 2 sichtbar. Sie überdecken mit zunehmendem NO-Druck immer mehr die Struktur des Spektrums oberhalb 880 Å und unterhalb 750 Å. Beide Kontinua sind schon von SUN und WEISSLER<sup>12)</sup> und GRANIER und ASTOIN<sup>13)</sup> u. a. beobachtet worden.

4.  $\alpha$ -Serie: Eine Übersicht über die Banden der  $\alpha$ -Serie gibt Tabelle 2. Jede Bande ist in Kolonne 1 mit einer willkürlichen Laufzahl  $m$  bezeichnet. Die Intensitäten in Kolonne 2 sind von Auge geschätzt. In Kolonne 6 stehen die effektiven Hauptquantenzahlen  $n^*$ , berechnet nach

$$\nu_\infty - \nu = \frac{R}{n^{*2}}$$



$\nu_{\infty}$  = Seriengrenze in  $\text{cm}^{-1}$

$\nu$  = Wellenzahl der Bande

$R$  = Rydbergkonstante =  $109737 \text{ cm}^{-1}$

Zum Vergleich sind in Kolonne 5 TANAKAS Wellenzahlen angegeben. Unsicherheiten sind durch eckige Klammern  $\square$  angedeutet. Die letzte Kolonne enthält Angaben, die die Struktur der Bande betreffen. Die Grenze  $\nu_{\infty}$  ist nach einem halbgraphischen Ausgleichsverfahren bestimmt worden.

Die ersten Glieder dieser Serie erscheinen als sehr diffuse, breite Banden; die höheren Serienglieder werden mit wachsender Laufzahl  $m$  schmaler und schärfer. Keine der Banden zeigt die Dublettaufspaltung des NO-Grundzustandes von  $125 \text{ cm}^{-1}$ . Zwar scheint  $\alpha(8)$  ein solches Dublett zu sein; doch kann die kurzwellige Komponente dieses «Dubletts» als die zu  $\beta(2)$  gehörige Schwingungsbande gedeutet werden (s. 5). Dies ist umso wahrscheinlicher, als die unmittelbar vorangehende, nur  $170 \text{ cm}^{-1}$  breite Bande  $\alpha(7)$  auch bei kleinem NO-Druck keine Dublettstruktur zeigt.

Die ausserordentlich hohe Intensität von  $\alpha(5)$  ist eine Folge der Überlagerung durch die erste Bande der  $\beta$ -Serie. Die Mitte der scharf begrenzten  $\beta$ -Bande ist gegenüber der Mitte der diffusen  $\alpha$ -Bande um ca.  $0,4 \text{ \AA}$  nach kürzeren Wellen verschoben. Dies verleiht der  $\alpha$ -Bande bei kleinem NO-Druck das Aussehen einer nach Rot abschattierten Bande (siehe Fig. 2).

Zweifelhaft ist die Fortsetzung der  $\alpha$ -Serie nach kürzeren Wellenlängen. Nach der Rydberg-Formel am Fuss der Tabelle 2 sind die Banden  $\alpha(9)$  und  $\alpha(10)$  bei  $880,6 \text{ \AA}$  und  $879,1 \text{ \AA}$  zu erwarten. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die erste dieser Wellenlängen nahe mit dem kurzwelligen Rand einer zum Teil durch die  $(1,0)$ -Bande von  $\beta(2)$  verdeckten schwachen Absorption zusammenfällt. Die effektive Hauptquantenzahl wäre  $n^* \leq 9,94$ , der Quantendefekt somit von der gleichen Grössenordnung wie für die übrigen  $\alpha$ -Banden. Eine grössere Unsicherheit betrifft  $\alpha(10)$ . Bei  $879,0 \text{ \AA}$  beginnt die  $400 \text{ cm}^{-1}$  breite, diffuse Absorption, deren Maximum in Tabelle 1 angegeben ist. Eine etwas grössere Wellenlänge besitzt eine schmale, scharfe Bande bei  $879,89 \text{ \AA}$ . Sie ergibt aber ein  $n^*$  von nur  $10,32$  und damit einen Quantendefekt, der mit jenem der vorangehenden  $\alpha$ -Banden nicht mehr vergleichbar ist (vgl. Fig. 4).

Auch die Zuordnung der in Tabelle 2 als  $\alpha(2)$  und  $\alpha(3)$  bezeichneten Banden ist fraglich.  $\alpha(2)$  ist nur auf einigen wenigen Aufnahmen mit besonders starkem He-Kontinuum sichtbar. Aus Intensitätsgründen wäre vielleicht als  $\alpha(3)$  anstelle der  $931,1 \text{ \AA}$ -Bande eine stärkere Bande bei  $941,9 \text{ \AA}$  zu bezeichnen. Doch ist die grössere Intensität dieser Bande möglicherweise die Folge des Zusammenfallens einer  $400 \text{ cm}^{-1}$  breiten diffusen

Absorption mit einer Bande, die im Gegensatz zu allen  $\alpha$ -Banden deutlich die Dublettaufspaltung des NO-Grundzustandes zeigt. Als effektive Hauptquantenzahl  $n^*$  dieser Bande ergäbe sich 3,59 und ein Quanten-defekt, der um 0,3 grösser als der aller übrigen  $\alpha$ -Banden wäre. In keiner Rydberg-Serie der Nachbarmoleküle  $N_2$ , CO und  $O_2$  sind so grosse Schwankungen des Quantendefekts für die ersten Glieder der Serie gefunden worden (siehe Fig. 4). Deshalb wird diese Bande als nicht zur  $\alpha$ -Serie gehörig betrachtet.

Tabelle 2 :  $\alpha$ - S e r i e <sup>\*</sup>)

1	2	3	4	5	6	7
m	I	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{Tanaka}}$	$n^*$	Bemerkungen
1		[1215]	[82300]		[1,84]	s.Watanabe <sup>4)</sup>
2	?	[982,5]	[101780]		[2,92]	dd, $W \approx 300 \text{ cm}^{-1}$ .
3	20	[931,1]	[107400]		[3,88]	dd, $W \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ .
4	30	908,2	110110	110193	4,90	dd, $W \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ .
5	100	897,7	111400	111607	5,78	dd, $W > 400 \text{ cm}^{-1}$ , überlagert von der (0,0)-Bande von $\beta(2)$ .
6	40	889,8	112380	112448	6,91	d, $W = 220 \text{ cm}^{-1}$ .
7	20	885,4	112940	112994	7,94	d, $W = 170 \text{ cm}^{-1}$ .
8	10	882,61	113300	113366	8,92	s.Text
9				113623		
10				113817		
$\nu_{\infty} = 114680 \pm 50 \quad 114742$ =====						
Rydberg-Formel: $\nu_{\alpha} = 114680 - R/(n - 1,10)^2$ , $n = 3, 4, \dots$						

5.  $\beta$ -Serie: Einen Überblick über alle Banden der  $\beta$ -Serie gibt Tabelle 3.

Die Wellenzahlen der (0,0)-Serie stimmen gut überein mit TANAKAS Angaben. Diese Serie konnte fortgesetzt werden bis zu  $m = 14$ ; ihre erste Bande,  $\beta(2)$ , fällt mit  $\alpha(5)$  zusammen. Alle  $\beta$ -Banden sind beidseitig scharf begrenzt; mit wachsender Laufzahl  $m$  nehmen sie mehr und mehr linienähnliches Aussehen an. Wegen der Überlagerung durch  $\alpha(5)$  ist die Struktur von  $\beta(2)$  nicht erkennbar. Ihre Breite beträgt bei kleinem NO-Druck ca.  $170 \text{ cm}^{-1}$ . Wie aus Figur 2 ersichtlich ist, zerfällt bei kleinem NO-Druck die  $380 \text{ cm}^{-1}$  breite Bande  $\beta(3)$  in zwei Teilbanden mit einem Abstand von ca.  $200 \text{ cm}^{-1}$ , wobei die kurzwellige schwächer erscheint

\*) Siehe Anmerkung auf Seite 935.

als die langwellige, deren Mitte in Tabelle 3 angegeben ist. Die gleiche Aufnahme zeigt auch den Zerfall von  $\beta(4)$  in eine schwache langwellige und eine starke kurzwellige Komponente; die Aufspaltung beträgt hier nur  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Auffallend ist, dass sich in der nächsten Umgebung jeder  $\beta$ -Bande – die stark überlagerte  $\beta(2)$ -Bande ist ausgenommen – mehrere schmale, nach kurzen Wellenlängen oft scharf begrenzte Banden von viel kleinerer Intensität befinden. Ihre Wellenlängen und -zahlen sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 3 :  $\beta$  - S e r i e <sup>\*)</sup>

1	2	3	4	5	6	7	8
m	I	(v', v'')	$\lambda (\text{\AA})$	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{Tanaka}}$	n*	Bemerkungen
2	100	0,0	897,3	111450		2,23	von $\alpha(5)$ überlagert.
3	10	1,0	881,68	113420		2,23	
3	40	0,0	810,9	123320	123335	3,28	W = $380 \text{ cm}^{-1}$ .
4	2	1,0	797,70	125360		3,29	
4	40	0,0	783,7	127600	127632	4,30	W = $200 \text{ cm}^{-1}$ .
4	0	1,0	771,7	129580		4,30	V durch (0,0)-Bande von $\beta(5)$ überlagert.
5	30	0,0	771,19	129670	129685	5,32	W = $100 \text{ cm}^{-1}$ .
5	[2]	[1,0]	[759,7]	[131630]		[5,30]	
6	20	0,0	764,47	130810	130804	6,33	W = $80 \text{ cm}^{-1}$ .
7	1	1,0	753,2	132770		6,31	
7	15	0,0	760,40	131510	131544	7,33	
8	10	0,0	757,75	131970	131996	8,33	
9	10	0,0	755,86	132300	132310	9,37	
10	6	0,0	754,55	132530	132521	10,37	
11	5	0,0	753,58	132700		11,36	
12	5	0,0	752,90	132820		12,26	
13	5	0,0	752,33	132920		13,20	
14	3	0,0	751,77	133020		14,39	
$\left. \begin{aligned} \nu_{\infty}(0,0) &= 133550 \pm 10 & 133596 \\ &===== \\ \nu_{\infty}(1,0) &= 135530 \pm 20 \\ &===== \end{aligned} \right\} \Delta G = 1980 \text{ cm}^{-1}$							
Rydberg-Formel: $\nu_{\beta(0,0)} = 133550 - R/(n - 1,67)^2$ , $n = 4, 5, \dots$							

Die in Tabelle 3 als (1,0)-Banden identifizierte Serie ist verschieden von TANAKAS (1,0)-Serie, und ihre Grenze liegt um  $1980 \text{ cm}^{-1}$  höher als die Grenze der (0,0)-Serie. Wir halten die neue Einordnung für richtiger,

\*) Siehe Anmerkung auf Seite 935.

da nach TANAKA die (1,0)-Bande des stärksten Glieds der  $\beta$ -Serie, nämlich  $\beta(2)$ , bei  $\nu = 112800 \text{ cm}^{-1}$  ( $886,5 \text{ \AA}$ ) liegen sollte, jedoch nicht beobachtet wird. (Die in Figur 3 an dieser Stelle sichtbare, schwache nach Rot abgeschattete Bande ist eine  $\text{N}_2$ -Absorption.) Die höhere Schwingungsfrequenz  $\Delta G = 1980 \text{ cm}^{-1}$  ist weit besser verträglich mit der Abschätzungsformel nach CLARK<sup>14</sup>):  $r^3 \cdot \omega \cdot \sqrt{n} = \text{const}$ , in der  $n$  = die Anzahl der Elektronen ausserhalb der atomaren Schalen ist. Für das  $\text{NO}^+$ -Ion mit zwei abgeschlossenen  $K$ -Schalen und  $n = 10$  hat die Konstante den Wert 9050 ( $r$  in  $\text{\AA}$ ,  $\omega$  in  $\text{cm}^{-1}$ ). Es gilt somit:  $r^3 \cdot \omega = 2860$ . TANAKAS  $\Delta G = 1341 \text{ cm}^{-1}$  ergäbe für den Grenzterm der  $\beta$ -Serie einen Kernabstand  $r = 1,29 \pm 0,06 \text{ \AA}$ , während unser Wert  $\Delta G = 1980 \text{ cm}^{-1}$   $r = 1,13 \pm 0,06 \text{ \AA}$  liefert. Vergleicht man damit den Kernabstand des Grundzustandes  $X^2\Pi$  von  $\text{NO}$ ,  $r = 1,15 \text{ \AA}$ , so müsste man wegen der grossen Differenz von  $0,14 \text{ \AA}$  nach TANAKA mehrere starke, zu angeregten Schwingungsniveaus des Grenztermes konvergierende Serien erwarten, wie z. B. in WORLEYS zu  $A^2\Pi_u$  von  $\text{N}_2^+$  konvergierender Rydberg-Serie, während in Wirklichkeit die  $\beta(0,0)$ -Serie die (1,0)-Serie weit an Stärke übertrifft.

Dass  $\Delta G = 1980 \text{ cm}^{-1}$  besser mit den Erwartungen übereinstimmt als  $\Delta G = 1341 \text{ cm}^{-1}$ , soll vorgreifend die folgende Betrachtung zeigen:

In Figur 5 sind einander die Terme der Moleküle  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{NO}^+$  gegenübergestellt, die aus den Elektronenkonfigurationen

$$\left. \begin{array}{ll} \dots (w\pi)^4 (x\sigma)^2 & (1) \\ \dots (w\pi)^4 x\sigma v\pi & (2) \\ \dots (w\pi)^3 (x\sigma)^2 v\pi & (3) \end{array} \right\} \text{für } \text{N}_2 \text{ und } \text{CO}^*$$

und aus

$$\left. \begin{array}{ll} \dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4 & (4) \\ \dots (x\sigma)^2 (w\pi)^3 v\pi & (5) \\ \dots x\sigma (w\pi)^4 v\pi & (6) \end{array} \right\} \text{für } \text{NO}^+$$

hervorgehen. Man darf annehmen, dass der Grenzterm der  $\beta$ -Serie zur Konfiguration (5) gehört und nicht der zu (6) gehörende  $^3\Pi$ -Zustand ist: Da das Rydberg-Elektron der  $\beta$ -Serie das gleiche ist wie das der  $\gamma$ -Serie

\*) In Figur 5 sind die Terme  $b' ^1\Sigma_u^+$  von  $\text{N}_2$  und  $B ^1\Sigma^+$  von  $\text{CO}$  weggelassen.  $b'$  ist ein Ionenterm und hat deshalb viel grösseren Kernabstand als die übrigen Terme gleicher Konfiguration. Der Term  $B ^1\Sigma^+$  von  $\text{CO}$  ist von HERZBERG und HUGO<sup>29</sup>) der Konfiguration (3) zugeschrieben worden. Da aber der Kernabstand  $r = 1,120 \text{ \AA}$  sogar kleiner ist als der Kernabstand  $r = 1,128 \text{ \AA}$  des Grundzustandes  $X ^1\Sigma^+$  von  $\text{CO}$ , ist die Zuordnung von  $B ^1\Sigma^+$  zu einer Elektronenkonfiguration mit einem stark bindungsschwächenden Elektron ( $v\pi$ ) kaum verständlich.



(siehe 12, 13), müssten die zu den Grenztermen  $^3\Pi$  und  $^1\Pi$  von (6) konvergierenden Rydberg-Terme der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Serie dieselbe Konfiguration, nämlich  $\dots \sigma\pi^4\pi \cdot n p \sigma$ ,  $^2\Pi$  haben. Dies ist aber wegen der völlig verschiedenen Struktur der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Banden unwahrscheinlich. Zudem finden sich im Emissionsspektrum in der Gegend von 5300 Å keine  $\text{NO}^+$ -Banden, die dem Übergang  $^3\Pi \rightarrow a \ ^3\Sigma^+$  (Grenze der  $\alpha$ -Serie, siehe 11) zugeordnet werden könnten.

Im CO-Molekül sind die  $w\pi$ -Elektronen stärker als die  $x\sigma$ -Elektronen gebunden, im  $\text{NO}^+$  die  $x\sigma$ - stärker als die  $w\pi$ -Elektronen, während im  $\text{N}_2$  beide Elektronentypen fast gleich stark gebunden sind. Aus Figur 5 ist ersichtlich, dass im CO beim Übergang eines  $x\sigma$ -Elektrons in die  $v\pi$ -Schale der Kernabstand viel weniger stark vergrößert wird als beim Übergang  $w\pi \rightarrow v\pi$ . Das kann so gedeutet werden, dass die bindende Wirkung der  $x\sigma$ -Elektronen weniger stark ist als die der fester an den Rumpf gebundenen  $w\pi$ -Elektronen. Im  $\text{N}_2$  ist der Unterschied in der bindenden Wirkung von  $x\sigma$  und  $w\pi$  weniger gross, wie sich aus den nahezu gleichen Kernabständen der Konfigurationen (2) und (3) ergibt, analog der praktisch gleichen Bindungsenergie von  $x\sigma$  und  $w\pi$ . Man muss nun erwarten, dass im  $\text{NO}^+$ , wo  $x\sigma$  stärker gebunden ist als  $w\pi$ , die bindende Wirkung des  $x\sigma$ -Elektrons die des  $w\pi$ -Elektrons übertrifft. Für den zu (6) gehörenden  $A \ ^1\Pi$ -Term beträgt der Kernabstand  $r = 1,19$  Å; die Terme der Konfiguration (5) werden somit Kernabstände von der Grösse des Kernabstandes im Grundzustand  $X \ ^2\Pi$  von NO besitzen, d. h.  $r \approx 1,15$  Å. Aus der CLARKSchen Abschätzungsformel folgt so  $\omega \approx 1880 \text{ cm}^{-1}$ , in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert  $\omega = 1980 \text{ cm}^{-1}$ .

6.  $\gamma$ -Serie: Während die erste Bande der  $\gamma$ -Serie (siehe Tab. 4) auf allen Aufnahmen die Dublettaufspaltung des  $\text{NO}$ -Grundzustandes zeigt, ist die Dublettstruktur der höheren Serienglieder nur teilweise sichtbar.

WATANABE<sup>4)</sup> hat gezeigt, dass der  $A \ ^1\Pi$ -Term von  $\text{NO}^+$  sehr genau mit der Grenze der  $\gamma$ -Serie zusammenfällt. Jedoch kann erst das Auffinden der zugehörigen Schwingungsserie, deren Grenze um  $\Delta G_{1/2} = 1562,3 \text{ cm}^{-1}$  (siehe MIESCHER<sup>25)</sup>) oberhalb der Grenze der  $\gamma(0,0)$ -Serie liegen muss, die Identität des Grenztermes der  $\gamma$ -Serie mit  $A \ ^1\Pi$  bestätigen. Die in Tabelle 4 mit (1,0) bezeichneten Banden können die ersten Glieder dieser Schwingungsserie bilden. Allerdings ist die Intensität der ersten (1,0)-Bande kleiner als die der nachfolgenden. Die zweite Bande ist stark überlagert, die dritte Bande ist diffus und zeigt genau wie die zugehörige (0,0)-Bande auf keiner Aufnahme Dublettstruktur; beide Serienglieder fallen mit Banden der Progressionen VI und VII zusammen. Die vierte Bande fällt möglicherweise nahe mit der stärkeren (0,0)-Bande von  $\gamma(7)$  zusammen und bewirkt so deren abnorme Breite und ihr rot abgeschattiertes Aussehen.

Auf Aufnahmen in 3. Ordnung ist noch eine Bande bei  $\nu = 146650 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar, die das 5. Glied der Schwingungsreihe bilden kann. Ihre scheinbar zu grosse Intensität kann durch das Zusammenfallen mit der langwelligen Komponente der (0,0)-Bande von  $\nu(10)$  erklärt werden. Die am Fuss der Tabelle 4 ermittelte Schwingungsfrequenz  $\Delta G_{1/2} = 1620 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$  stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem genaueren Wert  $1562,3 \text{ cm}^{-1}$  überein.

Tabelle 4 :  $\gamma$ -S e r i e <sup>\*)</sup>

1	2	3	4	5	6	7	8
m	I	( $\nu'$ , $\nu''$ )	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{Tanaka}}$	n*	Bemerkungen
2	10	0,0	800,38 v	124940	124922	2,19	$\Delta\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$ . [W = 140 $\text{cm}^{-1}$ .]
	2	1,0	789,8 [V]	126610		2,19	
3	10	0,0	728,9 V	137190	137174	3,21	W = 230 $\text{cm}^{-1}$ , Dublettstruktur erkennbar.
	[8]	1,0	720,3 v	138830		3,22	
4	8	0,0	706,0	141640	141663	4,21	$\Delta\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$ , überlagert. d, W = 300 $\text{cm}^{-1}$ - strukturlos, von einer Bande der Progr.VI über- lagert.
	5	1,0	697,8	143310		4,23	
5	8	0,0	695,41 v	143800	143719	5,22	dd, W = 200 $\text{cm}^{-1}$ - überlagert von einer Bande der Progr.VII. s, $\Delta\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$ . I( $\nu$ ) > I(r).
	[3]	[1,0]	[687,5]	[145450]		[5,24]	
6	5	0,0	689,5 V	145030	144928	6,26	W = 200 $\text{cm}^{-1}$ , Dublettstruktur erkennbar.
	[3]	[1,0]	[681,9]	[146650]		[6,26]	
7	5	0,0	686,2 V	145730	145666	7,23	W = 350 $\text{cm}^{-1}$ , $\Delta\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$ .
8	3	0,0	684,0 v	146200	146134	8,21	
9	[3]	0,0	682,5	146520	146477	9,15	
10	[1]	0,0	681,3	146780		10,22	

$$\left. \begin{array}{l} \nu_{\infty}(0,0) = 147830 \pm 40 \\ \nu_{\infty}(1,0) = 149450 \pm 50 \end{array} \right\} \Delta G = 1620 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Rydberg-Formel: } \nu_{\gamma(0,0)} = 147830 - R/(n - 1,78)^2, \quad n = 4, 5, \dots$$

\*) Siehe Anmerkung auf Seite 935.



### III. Rydberg-Terme von $N_2$ , CO und $O_2$

7. Bei der Untersuchung von Rydberg-Termen stehen drei Fragen im Vordergrund:

- Welcher Art ( $\Sigma$ ,  $\Pi$ , ...) ist der Rydberg-Term?
- Welches sind die Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $\lambda$  des Leuchtelektrons?
- Welcher Art ( $\Sigma$ ,  $\Pi$ , ...) ist der Grenzterm, welches sind seine Multiplizität und seine Elektronenkonfiguration?

Die erste Frage kann meistens nur bei aufgelöster Rotationsstruktur eindeutig beantwortet werden, in selteneren Fällen auch auf Grund der Antworten auf die beiden letzten Fragen und der Auswahlregeln. Die zweite Frage soll anhand der Kenntnisse über die Rydberg-Terme der Moleküle  $N_2$ , CO und  $O_2$  in den folgenden Paragraphen eingehend diskutiert werden. Es wird so im Kapitel IV nicht nur möglich sein, den Charakter des Leuchtelektrons der drei NO-Rydberg-Serien zu bestimmen, sondern auch vorausszusagen, welche zum Grundzustand  $X^1\Sigma^+$  von NO<sup>+</sup> konvergierenden Rydberg-Termserien zu erwarten sind. Gleichzeitig wird im Kapitel IV auch die dritte Frage behandelt werden.

8. Die Terme des  $N_2$ -Moleküls sind von MULLIKEN<sup>16)</sup> kürzlich eingehend diskutiert worden. In Tabelle 5 sind mit der Numerierung und Bezeichnung MULLIKENS die Rydberg-Terme von  $N_2$  zusammengestellt, und es sind in der 6. Kolonne die aus diesen Daten nach

$$T_{\infty} - T = \frac{R}{(n-a)^2}$$

$T$  = Termhöhe

$T_{\infty}$  = Termhöhe des Ionenzustandes

$R$  = Rydbergkonstante =  $109737 \text{ cm}^{-1}$

$n$  = Hauptquantenzahl

berechneten Quantendefekte  $a$ , getrennt nach  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Elektronen, eingetragen. Um die Hauptquantenzahl  $n$  zu bestimmen, ist es notwendig, die Dissoziation des Moleküls aus dem speziellen Term zu betrachten, wobei für das in den Rydberg-Termen vom Molekülrumpf separierte Leuchtelektron in bekannter Weise das Zuordnungsschema für das vollseparierte Zweizentrensystem (s. WEIZEL<sup>17)</sup>) zu benützen ist. Dies hat zur Folge, dass in gewissen Fällen, wie in Kolonne 4 von Tabelle 5 mit dem Zeichen  $\uparrow$  angeführt ist, das Elektron promoviert ist, d. h. im Molekül eine um 1 grössere Hauptquantenzahl als im abgetrennten Atom hat.  $a$  wird dadurch natürlich um 1 erhöht.

Die Kopplung von Rotation und Elektronenbewegung weicht in Rydberg-Termen oft erheblich von den HUNDSchen Normalfällen  $a$  und  $b$  ab.

Tabelle 5

1	2	3	4	5	6	7	8
		Rumpf	Leucht- elektron	Gesamtterm	(s) (p) (d)	Dissoziationsprodukte	Bemerkungen
14 Elektronen	N <sub>2</sub>	X $^2\Sigma_g^+$	$3s\sigma_g^-$	$E[{}^3\Sigma_g^+] (12)$	1,09	$4S + 3s \ 4P$	(b'→d'); 1. Term der Worley-Jenkins-Serie.
			$4p\delta_u^+$	$D {}^3\Sigma_u^+ (28)$	1,85	$4S + 3s \ 4P$	
			$4p\delta_u^+$	$p {}^1\Sigma_u^+ (32)$	1,73	$4S + 3s \ 4P$	
			$3p\pi_u^-$	$[d {}^1\Pi_u] (46)$	0,46	$4S + 3p \ 4D$	
	N <sub>2</sub>	A $^2\Pi_u$	$3s\delta_g^-$	$o[{}^1\Pi_u] (35)$	1,06	$4S + 3s \ 4P$	[( $\Omega_0, \omega$ )] ; 1. Term der <sup>c</sup> Worley-Serie.
			$4p\delta_u^+$	$y {}^1\Pi_g (61)$	1,69	$4S + 3s \ 4P$	
			$3p\pi_u^-$	$x {}^1\Sigma_g^- (58)$	0,74	$4S + 3p \ 4P$	
			$3p\pi_u^-$	$[z {}^1\Delta_g] (88)$	0,41	$4S + 3p \ 4D$	
	CO	B $^2\Sigma_u^+$	$[ns\delta_g^-]$	$[{}^1\Sigma_u^+]$	[1,09]	?	Hopfield-Serie; n = 3, 4,... (beob.: n = 4,5,...).
			X $^2\Sigma_u^+$	${}^1\Sigma_u^+$	1,88	C, n's ${}^3P^0 + 0, {}^3P$	Takamine, Tanaka, Iwata- Serie; n = 4,5,... (beob.: n = 6,7,...).
			A $^2\Pi$	${}^1\Pi$	1,75	C, n's ${}^3P^0 + 0, {}^3P$	$\alpha$ -Serie; n = 4,5,... (beob.: n = 5,6,...).
			B $^2\Sigma_u^+$	$[{}^1\Sigma_u^+]$	[1,6]	[C, n's ${}^1P^0 + 0, {}^1D$ ]	[( $\Omega_0, \omega$ )] ; $\beta$ -Serie; n = <sup>c</sup> 4,5,... (beob.: n = 5,6,...).

14 Elektronen

Tabelle 5 (Forts.)

1	2	3	4	5	6	7	8
15 Elektronen	NO	X $1\Sigma^+$	3s6	-	A $2\Sigma^+$	1,10	N, $4s^0 + 0$ , 3s $5s^0$
			4s6	-	E $2\Sigma^+$	1,19	N, $4s^0 + 0$ , 4s $5s^0$
			3p $\pi$	-	C $2\Pi$	0,78	N, $4s^0 + 0$ , 3p $5p$
			[4d6]	$\uparrow$	D $2\Sigma^+$	[1,74]	N, $4s^0 + 0$ , 3p $5p$
			3d6	-	F $2\Delta$	0,06	N, $4s^0 + 0$ , 3d $5d^0$
16 Elektronen	O <sub>2</sub>	a $3\Sigma^+$	ns6	-	$2\Sigma^+$	1,10	N, $4s^0 + 0$ , ns $3s^0$
		$6^2\pi^3\pi$	np6	$\uparrow$	?	1,67	N, n's $^?p + 0$ , $^3p$
		A $1\Pi$	np6	$\uparrow$	$2\Pi$	1,78	N, n's $^?p + 0$ , $^3p$
		X $2\Pi_g$	np $^?u$	$^?u$	$^?u$	[0],66	? + $^3p$
		a $4\Pi_u$	ns6 <sub>g</sub>	-	$^3\Pi_u$	1,02	ns $5s^0 + ^3p$
		A $2\Pi_u$	ns6 <sub>g</sub>	-	$^3\Pi_u$	1,15	ns $3s^0 + ^3p$
		b $4\Sigma_g^-$	np[6] <sub>u</sub>	$\uparrow$	[ $^3\Sigma_u^-$ ]	1,63	?
		$^?g$	np $^?u$	$^?u$	[0],74	?	Tanaka und Takamines kurzweiligste Rydberg- Serie.
							$\alpha$ - Serie; n = 3,4,...
							$\beta$ - Serie; n = 4,5,...
							$\gamma$ - Serie; n = 4,5,...
							Tanakas Progression I; n = 3 oder 4.
							$[(\Omega_o, \omega)]$ ; Progr. H, H' (n = 3) und I, I' (n = 4) von Price und Collins.
							$[(\Omega_o, \omega)]$ ; Progr. M, M' (n = 3) und N (n = 4) von Price und Collins.
							Progr. P (n = 4) und Q (n = 5) von Price und Collins; Tanaka-Takamine- Serie.
							Tanaka und Takamines kurzweiligste Rydberg- Serie.

## Anmerkungen zu Tabelle 5

Kolonne 4:

↑ = promoviert

– = nicht promoviert

Kolonne 5:

Die eingeklammerten Zahlen geben MULLIKENS<sup>16)</sup> Numerierung der N<sub>2</sub>-Terme an.

Kolonne 6:

Quantendefekte  $a$ , unterteilt nach  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Elektronen. Als Grundlage zur Bestimmung von  $a$  dienen im Falle von N<sub>2</sub> und CO die Grenzen der WORLEY-JENKINS-Serie ( $\nu_\infty = 125666 \text{ cm}^{-1}$ ) und der TAKAMINE-TANAKA-IWATA-Serie ( $\nu_\infty = 113029 \text{ cm}^{-1}$ ), aus denen die übrigen Seriengrenzen durch Addition der  $\nu_{00}$ -Werte für die bekannten N<sub>2</sub><sup>+</sup>- und CO<sup>+</sup> (RAO<sup>33)</sup>, HERZBERG<sup>32)</sup>)-Übergänge berechnet wurden. Gleiches gilt für die Rydberg-Terme von O<sub>2</sub>, wo die Berechnung von  $a$  auf der Grenze der TANAKA-TAKAMINE-Serie ( $\nu_\infty = 146530 \text{ cm}^{-1}$ ) und auf dem ersten und dritten Ionisationspotential (97438 resp. 135751  $\text{cm}^{-1}$ , siehe WATANABE und MARMO<sup>34)</sup>) basiert. Sind ganze Rydberg-Termserien bekannt, so enthält die Tabelle einen mittleren Wert für  $a$  (vgl. Fig. 4).

Kolonne 7:

$n' = n - 1$ , Hauptquantenzahl des Leuchtelektrons im getrennten Atom für den Fall promovierter Elektronen.

Kolonne 8:

In runden Klammern ist die Art der Kopplung ( $\Omega_c, \omega$ ) oder der Umkopplung ( $b' \rightarrow d'$ ) angegeben.

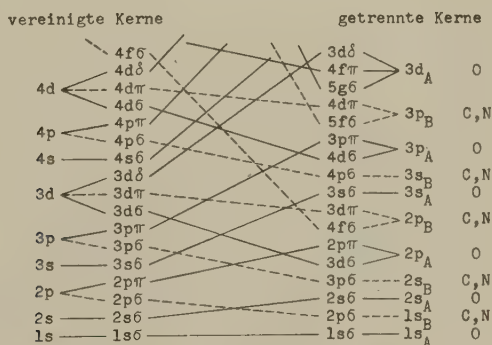
Unsicherheiten werden durch eckige Klammern [] ausgedrückt.

So zeigen die Banden der WORLEY-JENKINS-Serie<sup>18)</sup> eine mit wachsendem  $n$  fortschreitende  $l$ -Entkopplung (Übergang von Fall  $b'$  nach  $d'$ ). Weiter hat TANAKA<sup>15)</sup> gezeigt, dass jedes Glied der WORLEY-Serie<sup>19)</sup> aus zwei Banden besteht. Der Abstand der Grenzen der beiden Teilserien ist nahe gleich der Dublettaufspaltung des Grenztermes A  $^2\Pi_u$ . Diese Doppelheit der Banden lässt sich durch Annahme von ( $\Omega_c, \omega$ )-Kopplung, analog der ( $J, j$ )-Kopplung im Atom, erklären.

9. Rydberg-Serien für das in der Elektronenstruktur dem N<sub>2</sub> nahe verwandte Molekül CO sind von TANAKA<sup>20)</sup> und von TAKAMINE, TANAKA und IWATA<sup>21)</sup> gefunden worden. Sie führen in der Grenze zu den gleichen Ionentermen  $X \ ^2\Sigma^+$ , A  $^2\Pi$  und B  $^2\Sigma^+$  wie die drei N<sub>2</sub>-Rydbergserien. Die beiden ersten dieser Terme dissoziieren sicher in C<sup>+</sup>-Ionen und O-Atome. Aus dem Zuordnungsschema des separierten Zweizentrensystems (s. Seite 947) ersieht man für den Fall ungleicher Kerne, dass dann das Rydberg-Elektron der Molekülterme nicht  $ns\sigma$ ,  $np\pi$ ,  $nd\sigma$  oder  $ndd$  sein kann. Es ist naheliegend, die Terme der ersten Rydberg-Serie, die zum Grundzustand  $X \ ^2\Sigma^+$  von CO<sup>+</sup> führt, wegen des grossen Quantendefekts als  $np\sigma$ ,  $^1\Sigma^+$  anzunehmen;  $np\sigma$  ist nach dem Zuordnungsschema promoviert. Daraus ergibt sich für diese Serie  $a = 1,88$ , und die Dissoziationspro-

dukte wären C,  $n's\ ^3P^o + O, ^3P$ . Genau gleich erhält man für die  $\alpha$ -Serie, die zu  $A\ ^2\Pi$  konvergiert,  $a = 1,75$ . In dieser Weise sind in Tabelle 5 und Figur 4 diese beiden Serien interpretiert. Die dritte beobachtete Serie, die  $\beta$ -Serie, ist weniger gut definiert. Der in der Tabelle und in der Figur gegebenen Deutung liegt die Annahme zu Grunde, dass die Rydberg-Terme mit der Grenze  $B\ ^2\Sigma^+$  in der Dissoziation zu angeregtem Kohlenstoff führen, und dass deshalb das Leuchtelektron promoviert sein muss. Wie die WORLEY-Serie, so erscheint auch die  $\beta$ -Serie von CO als Doppelsérie; dafür liefert auch hier die Annahme von  $(\Omega_c, \omega)$ -Kopplung eine Erklärung. Die beiden Teilserien (eine diffuse und eine scharfe) gehen zur gleichen Grenze, wie das im Fall eines  $^2\Sigma^+$ -Grenzterms erwartet werden muss. Die Kenntnisse über die hochangeregten CO-Zustände sind, verglichen mit dem symmetrischen 14-Elektronen-Molekül  $N_2$ , noch bescheiden, es fehlen noch Daten zu weiteren Rydbergzuständen. Jedoch lassen sowohl die Figur 4 wie die Tabelle 5 eine Analogie deutlich erkennen.

10. Es ist zweckmässig, bevor auf die Rydberg-Terme von NO eingegangen wird, kurz die Rydberg-Zustände von  $O_2$  zu betrachten. PRICE und COLLINS<sup>24)</sup> haben zahlreiche Progressionen im extremen Ultraviolett untersucht. Die Progressionen  $H$  und  $I$  stellen die ersten Glieder einer zum  $a\ ^4\Pi_u$ -Term von  $O_2^+$  gehenden Serie dar, die beiden Progressionen  $M$  und  $N$  gehören zu einer Serie, deren Grenze  $A\ ^2\Pi_u$  ist. Das zusätzliche Auftreten der Progressionen  $H'$ ,  $I'$  und  $M'$  wird wiederum am besten durch Annahme von  $(\Omega_c, \omega)$ -Kopplung des Leuchtelektrons erklärt, welches in beiden Serien ein unpromoviertes  $ns\sigma_g$ -Elektron sein muss. Dies folgt eindeutig aus der Grösse des Quantendefektes. Die  $P$  und  $Q$ -Progressionen haben TANAKA und TAKAMINE<sup>22)</sup> zu einer Serie erweitern können. Wenn,



Zuordnungsschema des separierten Zweizentrensystems für den Fall ungleicher Kerne. Für gleiche Kerne ( $A = B$ ) ergibt sich das Schema von MORSE und STUECKELBERG (siehe WEIZEL<sup>17)</sup>). Bei Vermeidung sämtlicher Überschneidungen von Elektronen mit gleichem  $\lambda$  erhält man HERZBERGS<sup>32)</sup> Schema für ungleiche Kernladungen.

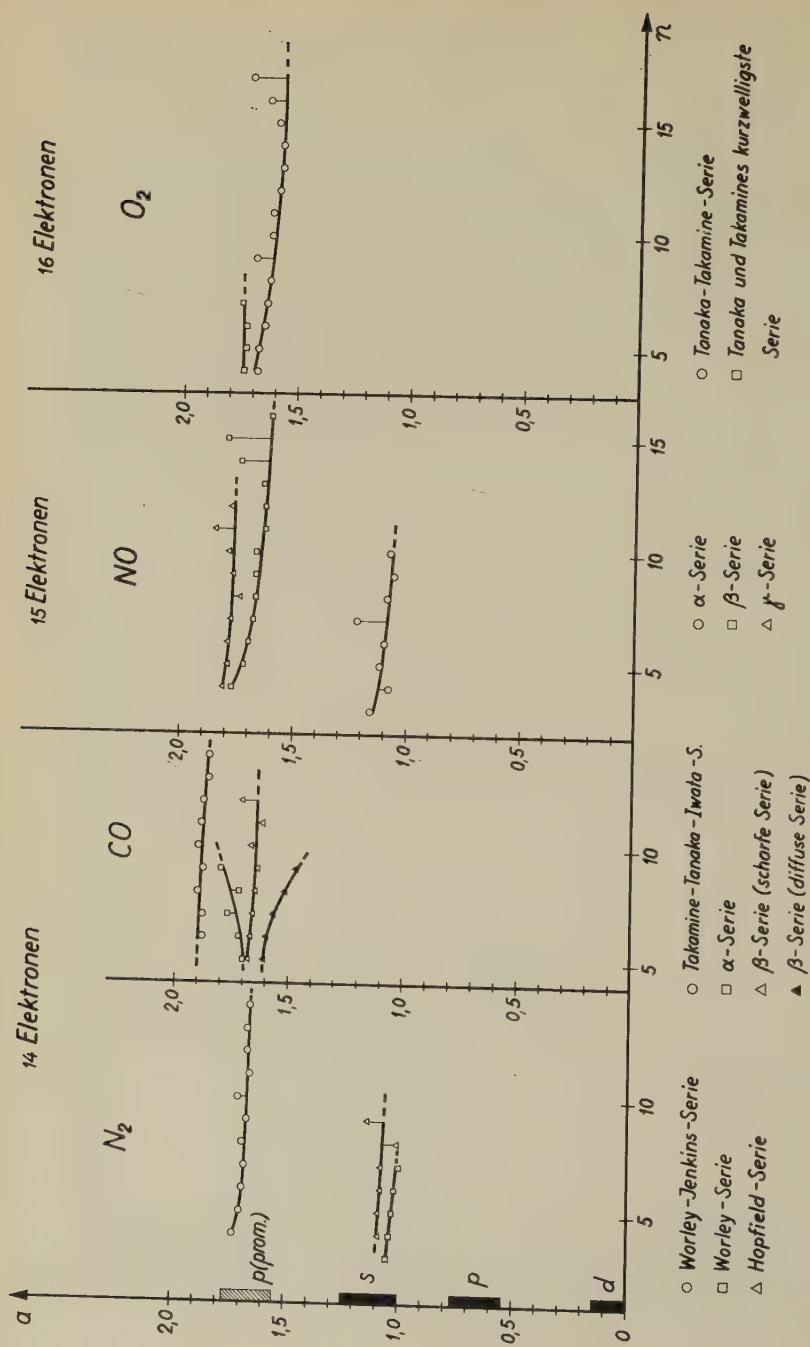


Fig. 4

Quantendefekt  $a$  in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl  $n$ .

Zuäusserst links sind durch schwarze Flächen die Quantendefekte von  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Elektronen der Atome C, N und O angedeutet. Die hell schraffierte Fläche gibt die Quantendefekte für promovierte  $p$ -Elektronen wieder (vgl. auch Anmerkung zu Tabelle 5).



wie es vielleicht die Struktur der beobachteten Banden nahelegt, diese Rydberg-Terme  ${}^3\Sigma_u^-$ -Terme sind, so muss das Rydberg-Elektron ein promoviertes  $n\phi\sigma$ -Elektron sein. Aus Tabelle 5 und Figur 4 geht die hier gegebene Deutung hervor. TANAKA<sup>23)</sup> betrachtet eine Progression von Banden im fernen UV als zum ersten Term einer Rydberg-Serie gehörend, die zum 1. Ionisationspotential von  $O_2$  konvergiert. Der errechnete Quantendefekt  $a$  legt nahe, dass es sich beim Leuchtelektron um ein  $\phi$ -Elektron handeln muss. Fragmente einer Rydberg-Serie, die zu einem hochangeregten Term von  $O_2^+$  konvergieren muss, sind ebenfalls von TANAKA und TAKAMINE<sup>22)</sup> gefunden worden. Mehr, als dass es sich beim Leuchtelektron auch hier um ein  $n\phi$ -Elektron handeln muss, kann darüber nicht gesagt werden.

#### IV. Diskussion

11.  $\alpha$ -Serie: In Tabelle 5 und Figur 4 sind die Quantendefekte für die  $\alpha$ -Banden eingetragen. Die Übereinstimmung mit den Quantendefekten der  $ns\sigma$ -Elektronen im  $N_2$  und  $O_2$  ist offensichtlich. Die Identifizierung des Leuchtelektrons als  $ns\sigma$  ist um so wahrscheinlicher, als WATANABE<sup>4)</sup> in der Gegend der Lyman- $\alpha$ -Linie eine breite diffuse Bande gefunden hat, die gut in die Rydberg-Formel der  $\alpha$ -Serie passt. Ihre effektive Hauptquantenzahl berechnet sich zu  $n^* = 1,84$ ; der kleinste mögliche Quantendefekt, der damit im Einklang steht, ist  $a = 1,16$ , was nur auf ein  $3s\sigma$ -Elektron schliessen lässt.

Als Grenze der  $\alpha$ -Serie kommt einzig ein Term der Konfiguration  $\dots (\chi\sigma)^2 (w\pi)^3 v\pi$  in Frage, und zwar wegen der geringen Termhöhe von nur 5 eV über dem Grundzustand von  $NO^+$  allein der  ${}^3\Sigma^+$ -Term, welcher sowohl im  $N_2$  wie im CO tiefer als alle übrigen Terme dieser Konfiguration liegt. Der Vergleich mit den isoelektrischen Molekülen CO und  $N_2$  in Figur 5 zeigt, wie die Termhöhe des  ${}^3\Sigma^+$ -Terms beim Übergang von CO zu  $N_2$  und  $NO^+$  stetig abnimmt, während der höchste Term der Konfiguration  $\dots \chi\sigma (w\pi)^4 v\pi$ , der in allen 3 Molekülen bekannte  ${}^1\Pi$ -Term, zu höheren Energien steigt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da im CO die  $w\pi$ -Elektronen stärker, im  $NO^+$  aber schwächer als die  $\chi\sigma$ -Elektronen gebunden sind, während im  $N_2$  die Bindungsenergie von  $\chi\sigma$  und  $w\pi$  fast gleich ist. Schon in 5 wurde der Kernabstand der Terme mit der Elektronenkonfiguration  $\dots (\chi\sigma)^2 (w\pi)^3 v\pi$  zu

$$r_e \approx 1,15 \text{ \AA}$$

abgeschätzt. Die jedenfalls kleine Differenz zum Kernabstand im  $NO$ -Grundzustand kann das breite und diffuse Aussehen der  $\alpha$ -Banden und das Fehlen der typischen Dublettstruktur erklären. Der Grenzterm der

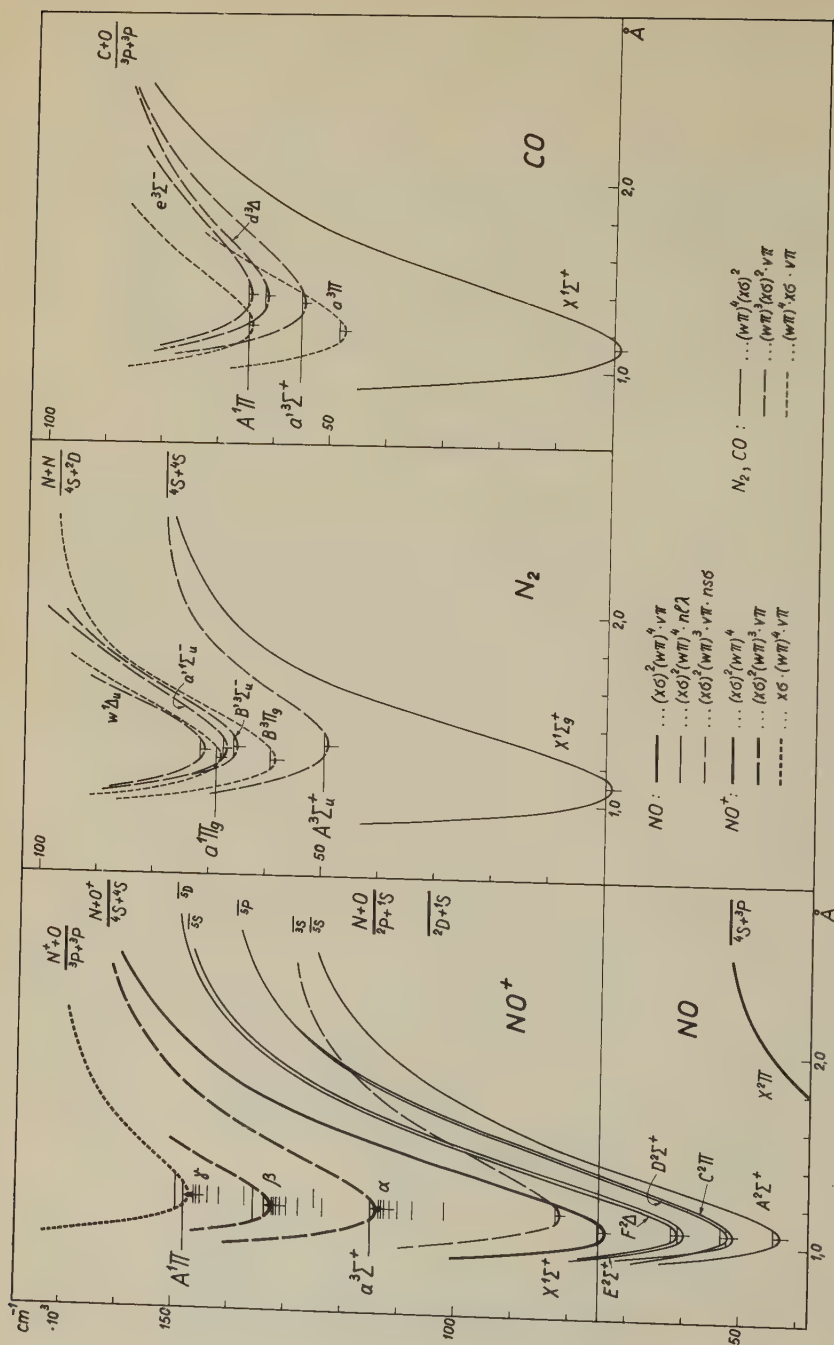


Fig. 5

Potentialkurvenschema der Moleküle  $\text{NO}$  (15 Elektronen) und  $\text{NO}^+$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$  (14 Elektronen) (vgl.: VANDERSLICE u. a. 80), LICHTEN<sup>31)</sup> und Tabelle 5).

$\alpha$ -Serie wird neu als  $a^3\Sigma^+$  bezeichnet. Die  $\alpha$ -Banden entsprechen dem Übergang  $ns\sigma, {}^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ .

12.  $\beta$ -Serie: Von allen Termen der Konfiguration  $\dots(w\pi)^3 v\pi$  kann nur der  ${}^3\Sigma^+$ -Term in N,  ${}^4S^\circ$  und  $O^+$ ,  ${}^4S^\circ$  dissoziieren, während die fünf übrigen Terme N<sup>+</sup>-Ionen und O-Atome ergeben müssen, wahrscheinlich N<sup>+</sup>,  ${}^3P$  und O,  ${}^3P$ . Da die  $\beta$ -Serie zweifellos zu einem der  $\dots\pi^3\pi$ -Terme führt (s. 5), muss das Leuchtelektron promoviert sein. Die Grösse des Quantendefektes lässt auf ein  $np\sigma$ -Elektron schliessen (s. Tabelle 5 und Figur 4), so dass den  $\beta$ -Termen die Konfiguration  $\dots(w\pi)^3 \cdot v\pi \cdot np\sigma$  zukommt. Während die Terme der  $\alpha$ -Serie mit der Konfiguration  $\{\dots(w\pi)^3 v\pi, {}^3\Sigma^+\} ns\sigma, {}^2\Sigma^+$  dem HUNDSchen Fall  $b$  angehören müssen, sind die Verhältnisse bei den  $\beta$ -Termen komplizierter. Der Rumpf besitzt sicher RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung; dagegen können der Bahndrall und der Spin des Leuchtelektrons mit wachsender Hauptquantenzahl mehr und mehr umgekoppelt werden. Dadurch werden die Banden in wenig überblickbarer Weise ungewohnte Struktur annehmen. Das linienähnliche Aussehen der  $\beta$ -Banden, das Fehlen der Dublettstruktur und vielleicht auch das Auftreten der in 5 erwähnten schwächeren, schmalen Banden in der Umgebung der  $\beta$ -Banden scheinen auf eine solche Umkopplung hinzuweisen.

13.  $\gamma$ -Serie: Anhand der neuen Aufnahmen kann die Grenze der  $\gamma$ -Serie aus den Wellenzahlen der kurzwelligen Komponenten der dublettförmigen Banden auf mindestens  $40\text{ cm}^{-1}$  genau bestimmt werden. Mit Hilfe der von MIESCHER<sup>25)</sup> bestimmten Konstanten  $T_e$ ,  $\omega_e$  und  $\omega_e x_e$  der Terme  $A^1\Pi$  und  $X^1\Sigma^+$  von  $\text{NO}^+$  berechnet sich aus der Seriengrenze das 1. Ionisationspotential zu

$$9,267 \pm 0,005\text{ eV.}$$

Dieser Wert liegt noch innerhalb der Fehlergrenzen des von WATANABE<sup>4)</sup> mit der Photoionisationsmethode bestimmten 1. Ionisationspotentials:

$$9,25 \pm 0,02\text{ eV.}$$

Der Termdefekt der  $\gamma$ -Banden zeigt, dass das Leuchtelektron wiederum ein  $p$ -Elektron ist, und zwar, da das Elektron promoviert sein muss,  $np\sigma$  (s. Tabelle 5 und Figur 4). Die bei der Dissoziation zu angeregten N-Atomen führenden Terme der  $\gamma$ -Serie haben die Konfiguration  $\{\dots x\sigma (w\pi)^4 v\pi, {}^1\Pi\} np\sigma, {}^2\Pi$ .

14. Zum Schluss seien noch kurz die zum Grundzustand  $X^1\Sigma^+$  von  $\text{NO}^+$  gehörenden Rydberg-Terme diskutiert. Zweifellos dissoziiert der Term  $X^1\Sigma^+$  in ein neutrales N-Atom und ein  $O^+$ -Ion, beide im  ${}^4S^\circ$ -Zustand. Die Leuchtelektronen in den von diesem Ionenterm abgeleiteten Rydberg-Termen müssen deshalb alle unpromoviert sein mit Aus-

nahme von  $n d\sigma$ , und es können nur folgende Rydberg-Termserien erwartet werden:

$$\{\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4, {}^1\Sigma^+\} \cdot n s \sigma, {}^2\Sigma^+; \quad n = 3, 4, \dots \quad (1)$$

$$\cdot n p \pi, {}^2\Pi; \quad n = 3, 4, \dots \quad (2)$$

$$\cdot n d\sigma, {}^2\Sigma^+; \quad n = 4, 5, \dots \quad (3)$$

$$\cdot n d\delta, {}^2\Delta; \quad n = 3, 4, \dots \quad (4)$$

.....

Die bekannten Zustände  $A {}^2\Sigma^+$  und  $E {}^2\Sigma^+$  sind von SUTCLIFFE und WALSH<sup>26)</sup> mit den beiden ersten Termen der Rydberg-Serie (1) identifiziert worden. Tabelle 5 zeigt, dass die errechneten Termdefekte  $a$  gut den Erwartungen entsprechen. Der  $C {}^2\Pi$ -Term ist möglicherweise der tiefste Term der Rydberg-Serie (2). Ihr zweiter Term müsste  $\sim 64000 \text{ cm}^{-1}$  über dem Grundzustand liegen. Als ersten Term der Serie (3) kann man den  $D {}^2\Sigma^+$ -Term ansprechen; den Anfang der Serie (4) bildet wahrscheinlich der neue  $F {}^2\Delta$ -Term (s. MIESCHER<sup>27)</sup>). Da das  $d\sigma$ -Elektron stärker als das  $d\delta$ -Elektron an den Rumpf gebunden sein muss (s. MULLIKEN<sup>28)</sup>), ist auch der grosse Quantendefekt des  $D {}^2\Sigma^+$ -Termes nicht so überraschend. Die Dissoziationsprodukte, die aus diesen Termen entstehen müssen, sind in der 7. Kolonne der Tabelle 5 ebenfalls angegeben.

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. MIESCHER. Ihm bin ich für viele unentbehrliche Ratschläge und wertvolle Diskussionen zu aufrichtigem Dank verpflichtet, besonders aber auch für die Aufnahmen der Spektren am 3-m-Vakuumgitter in Ottawa. Von grossem Nutzen war dabei die Hilfe von Herrn J. SHOOSMITH (Ottawa), wofür auch ihm unser Dank gebührt. Ebenfalls danken wir dem Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung, der die Anschaffung des in Basel verwendeten 30000-Linien/inch-Gitters ermöglicht hat.

### Literatur

- 1) K. WATANABE, *Advances in Geophysics*, Vol. 5, 190 (1958).
- 2) A. LAGERQVIST und E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta* 31, 221 (1958).
- 3) Y. TANAKA, *Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo* 39, 456 (1942).
- 4) K. WATANABE, *J. Chem. Phys.* 22, 1564 (1954).
- 5) J. J. HOPFIELD, *Astrophys. J.* 72, 133 (1930).
- 6) Y. TANAKA, *Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo* 39, 465 (1942).
- 7) Y. TANAKA, *J.O.S.A.* 45, 710 (1955).
- 8) Y. TANAKA, A. S. JURSA und F. J. LEBLANC, *J.O.S.A.* 48, 304 (1958).
- 9) F. H. SPEDDING *et al.*, *Nucleonics* 4, 4 (1949).
- 10) P. G. WILKINSON, *J.O.S.A.* 45, 862 (1955).

- <sup>11)</sup> J. C. BOYCE, Phys. Rev. *46*, 378 (1934).
- <sup>12)</sup> H. SUN und G. L. WEISSLER, J. Chem. Phys. *23*, 1372 (1955).
- <sup>13)</sup> J. GRANIER und N. ASTOIN, C. R. Acad. Sci. Paris *242*, 1431 (1956).
- <sup>14)</sup> C. H. D. CLARK, Phys. Rev. *47*, 238 (1935).
- <sup>15)</sup> Y. TANAKA, 10<sup>e</sup> Colloque International d'Astrophysique de Liège (1960), p. 198.
- <sup>16)</sup> R. S. MULLIKEN, in «Threshold of Space», p. 169, Pergamon Press (1957).
- <sup>17)</sup> W. WEIZEL, Bandenspektren, p. 42, Ergänzungsbd. I, Hdb. d. Exp.-Phys. (1931).
- <sup>18)</sup> R. E. WORLEY, Phys. Rev. *64*, 207 (1943).
- <sup>19)</sup> R. E. WORLEY, Phys. Rev. *89*, 863 (1953).
- <sup>20)</sup> Y. TANAKA, Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo *39*, 447 (1942).
- <sup>21)</sup> T. TAKAMINE, Y. TANAKA und M. IWATA, Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo *40*, 371 (1943).
- <sup>22)</sup> Y. TANAKA und T. TAKAMINE, Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo *39*, 437 (1942).
- <sup>23)</sup> Y. TANAKA, J. Chem. Phys. *20*, 1728 (1952).
- <sup>24)</sup> W. C. PRICE und G. COLLINS, Phys. Rev. *48*, 714 (1935).
- <sup>25)</sup> E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta *29*, 135 (1956).
- <sup>26)</sup> L. H. SUTCLIFFE und A. D. WALSH, Proc. Phys. Soc. London *A 66*, 209 (1953).
- <sup>27)</sup> E. MIESCHER, erscheint in Canad. J. Phys.
- <sup>28)</sup> R. S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. *4*, 23 (1932).
- <sup>29)</sup> G. HERZBERG und T. J. HUGO, Canad. J. Phys. *33*, 757 (1955).
- <sup>30)</sup> J. T. VANDERSLICE, E. A. MASON, E. R. LIPPINCOTT, J. Chem. Phys. *30*, 129 (1959). J. T. VANDERSLICE, E. A. MASON, W. G. MAISCH, J. Chem. Phys. *31*, 738 (1959). I. TOBIAS, R. J. FALLON, J. T. VANDERSLICE, J. Chem. Phys. *33*, 1638 (1960).
- <sup>31)</sup> W. LICHTEN, J. Chem. Phys. *26*, 306 (1957).
- <sup>32)</sup> G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, 1950.
- <sup>33)</sup> K. N. RAO, Astrophys. J. *111*, 50 (1950).
- <sup>34)</sup> K. WATANABE und F. F. MARMO, J. Chem. Phys. *25*, 965 (1956).



## Les réactions $(n, p)$ et $(n, \alpha)$ de $\text{Ca}^{40}$ avec des neutrons de 6 MeV

par **S. Urech, E. Jeannet** et **J. Rossel**  
(Institut de Physique, Université de Neuchâtel)

(4. X. 1961)

*Summary.* The technique of nuclear emulsion loaded with fine grains (diameter  $\simeq 5 \mu$ ) of target material has been used for a study of the  $\text{Ca}^{40}(n, p)\text{K}^{40}$  and  $\text{Ca}^{40}(n, \alpha)\text{A}^{37}$  reactions at 6 MeV. The angular and energy distributions were measured and the cross sections found to be  $\sigma(n, p) = (520 \pm 50)$  mb and  $\sigma(n, \alpha) = (430 \pm 100)$  mb.

The results are compared with the predictions of the statistical theory of nuclear reactions.

La plupart des tests du modèle statistique des réactions nucléaires ont fait usage de neutrons de 14 MeV. A cette énergie la séparation entre réactions directes et par formation d'un noyau composé est délicate.

Nous rapportons ici les premiers résultats d'une étude effectuée sur  $\text{Ca}^{40}$  à plus basse énergie et avec une bonne résolution en utilisant la technique des micelles dispersées dans l'émulsion photographique.

### 1. Conditions expérimentales

Les émulsions Ilford  $\text{K}_2$  ( $5 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ ;  $400 \mu$ ) ont été coulées en y dispersant des grains de  $\text{CaSi}_2$  et  $\text{SiO}_2$  de  $5 \mu$  de diamètre environ. Ces micelles ont été obtenues par broyage et sédimentation. Si et O sont utilisés uniquement comme stabilisateurs chimiques vis-à-vis de l'émulsion.

Les plaques ainsi chargées ( $0,266 \text{ mg/cm}^2$  de  $\text{CaSi}_2$  ou  $\text{SiO}_2$ ) ont été irradiées dans le flux de neutrons  $D-D$  issus de la cible gazeuse de deutérium de l'accélérateur van de Graaff à faisceau stabilisé ( $E_D = (2,75 \pm 0,04) \text{ MeV}$ ).

La plaque est placée, tangentiellement à un cône de  $10^\circ$  d'ouverture, à 40 cm de la cible et les neutrons la traversent parallèlement à ses faces avec une énergie  $E_n = (5,95 \pm 0,04) \text{ MeV}$ . Cette valeur a été contrôlée par la mesure des protons de recul à la précision expérimentale de 5 %.



Pour rendre visibles les micelles transparentes de  $\text{SiO}_2$  (grossissement  $750\times$ ) l'observation se fait en lumière polarisée avec un nicol dans un des deux oculaires du microscope.

Les traces dont le premier grain apparaît à moins de  $1\ \mu$  de la surface d'une micelle ont été retenues. Les protons parasites issus de cette couche de  $1\ \mu$  de gélatine ont été éliminés en utilisant la relation énergie-angle:  $E = E_0 \cos^2 \vartheta$ ; ( $0 \leq \vartheta \leq 90^\circ$ ). Ils constituent 25 % environ du total.

Pour des neutrons de 6 MeV, les seules réactions à particules chargées intervenant dans les cibles sont les suivantes:

$\text{Ca}^{40}(n, p)\text{K}^{40}$  avec  $Q = -0,54$  MeV;  $\text{Ca}^{40}(n, \alpha)\text{A}^{37}$  avec  $Q = +1,79$  MeV;  $\text{Si}^{28}(n, p)\text{Al}^{28}$  avec  $Q = -3,87$  MeV;  $\text{Si}^{28}(n, \alpha)\text{Mg}^{25}$  avec  $Q = -2,66$  MeV et  $\text{O}^{16}(n, \alpha)\text{C}^{13}$  avec  $Q = -2,20$  MeV.

Le nombre de traces issues de la cible de comparaison  $\text{SiO}_2$  est comparable au bruit de fond et n'apporte qu'une correction négligeable ( $\simeq 0,9\%$ ).

L'introduction des micelles de  $\text{CaSi}_2$  modifie légèrement les propriétés chimiques de l'émulsion; le développement n'est pas suffisamment homogène pour que nous ayons pu jusqu'ici discriminer particules  $\alpha$  et protons sans aucune ambiguïté.

Les traces issues de  $\text{CaSi}_2$  ont été classées en deux groupes:

- a) celles identifiées comme protons (100 évènements)
- b) celles dont la discrimination est incertaine mais qui ont l'aspect habituel des particules  $\alpha$  (faible diffusion multiple) (84 évènements).

Une mesure de contrôle (30 évènements) effectuée dans des conditions complètement indépendantes sur une cible nouvelle moins fortement chargée en  $\text{CaSi}_2$  a fourni, à l'intérieur de l'erreur statistique, le même rapport  $\alpha/p$ , les mêmes énergies et mêmes sections efficaces (voir ci-dessous).

## 2. Distributions angulaires

Pour les deux groupes, la distribution angulaire (à la précision actuelle des points de mesure) ne présente aucun des caractères typiques des processus directs (maximum prononcé aux petits angles; émission vers l'arrière faible ou nulle), (Fig. 1). On en conclut que les réactions observées se conforment essentiellement au modèle statistique. C'est donc dans ce cadre que peuvent s'interpréter les résultats.

## 3. Sections efficaces

Une estimation de la transparence de barrière de Coulomb pour les  $\alpha$  et les protons émis avec l'énergie maximum  $E_0$  dans la voie de sortie (7,59 respectivement 5,26 MeV) fournit un rapport  $P_\alpha/P_p$  compris entre 0,4 et 0,8 suivant le choix du rayon nucléaire ( $R = (1,4A^{1/3})$ ) pour protons

et  $\alpha$  ou  $R = (1,3A^{1/3} + 1,2) f$  pour les  $\alpha$ ). Cette indication rend plausible le résultat trouvé pour les nombres respectifs d'évènements  $\alpha$  et  $p$ . Connaissant avec une bonne précision le nombre absolu des neutrons monochinétiques incidents ainsi que le nombre des noyaux cibles, on peut donner pour les sections efficaces totales (avec une correction de + 15 % pour tenir compte de l'angle solide effectif) les valeurs suivantes:

$$\sigma(n, p) = (520 \pm 50) \text{ mb}$$

$$\sigma(n, \alpha) = (430 \pm 100) \text{ mb}$$

A titre de comparaison nous indiquons les quelques valeurs expérimentales mesurées à 14 MeV, pour  $\text{Ca}^{40}$  et les noyaux voisins.

$\text{Ca}^{40}$ :  $\sigma(n, p) = 518 \text{ mb}^{(1)}$  et  $451 \text{ mb}^{(2)}$ ;  $\text{S}^{32}$ :  $\sigma(n, p) = 285 \text{ mb}^{(1)}$  et  $365 \text{ mb}^{(2)}$ ;  $\text{Ti}^{46}$ :  $\sigma(n, p) = 240 \text{ mb}^{(1)}$  et  $203 \text{ mb}^{(2)}$ .

L'égalité de  $\sigma(n, p)$  à 6 MeV et à 14 MeV indique que l'intervention de processus compétitifs ( $n, n' p$ ) etc. fait déjà retomber, à 14 MeV, la valeur de  $\sigma(n, p)$  au-dessous de son maximum.

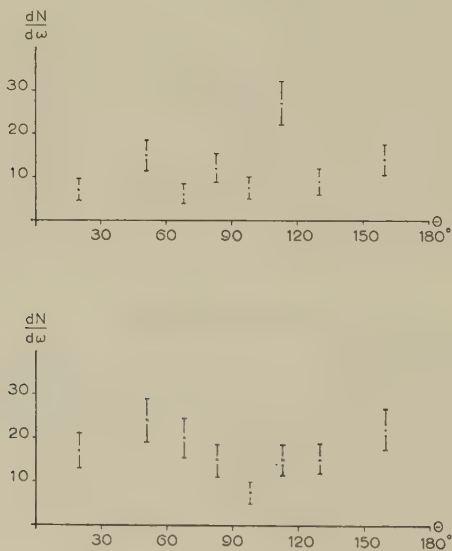


Fig. 1

En haut: distribution angulaire des particules  $\alpha$   
En bas: distribution angulaire des protons

Notre résultat semble confirmer également la valeur anormalement élevée pour le noyau pair-pair et doublement magique  $\text{Ca}^{40}$ .

D'autre part, la valeur de 1000 mb pour la somme de  $\sigma(n, p)$  et  $\sigma(n, \alpha)$  est bien dans le cadre des prévisions que la théorie du continu fournit pour la section de formation du compound à 6 MeV, à savoir d'environ 2500 mb. ( $\sigma_c \simeq \pi (r_0 A^{1/3} + 1/k)^2 \cdot 4 k/K_0$  avec  $r_0 = 1,4 f$  et  $K_0 = 1,15 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4. Spectres d'énergie

Pour la réaction  $(n, \alpha)$  le pic de la distribution apparaît, comme on doit s'y attendre, au voisinage de l'énergie maximum, correspondant au niveau fondamental de  $\text{A}^{37}$  soit 7,6 MeV (énergie de la voie de sortie dans le système du C. M.) (fig. 2).

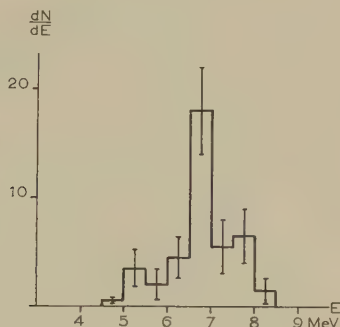


Fig. 2

Spectre d'énergie des particules  $\alpha$

(L'énergie correspond au C.M. et a été corrigée de la self-absorption dans  $\text{CaSi}_2$ )

Pour les protons nous avons calculé des courbes théoriques avec différentes expressions pour la densité des niveaux du noyau final (fig. 3 et 4).

La section de capture du proton  $\sigma_c(E)$  (réaction inverse) a été obtenue en fonction de  $E$  au moyen des données de BLATT et WEISSKOPF<sup>3</sup>).

On constate que les deux courbes basées sur des expressions analytiques de densité de niveaux ayant un fondement physique et thermodynamique raisonnable ne rendent que partiellement compte des mesures. L'excès expérimental de protons de faible énergie ne peut pas s'expliquer comme à 14 MeV (ALLAN<sup>4</sup>) par l'intervention d'autres processus avec émission de protons. La 3<sup>e</sup> courbe, qui s'adapte le mieux au spectre mesuré, utilise une densité de niveaux  $\varrho \sim \exp \beta (E_0 - E)^2 = \exp \beta U^2$  qui conduit à un contre-sens thermodynamique; en effet  $S = \beta U^2$  implique  $U = 1/2 \beta T$  et  $Cv = -1/2 \beta T^2 < 0(!)$ ; elle est donc difficile à justifier. Nous avons constaté qu'il était également possible d'obtenir un bon alignement des points de mesure sur une droite (dans la représentation logarithmique) en utilisant des distributions de niveaux du type 1 et 2

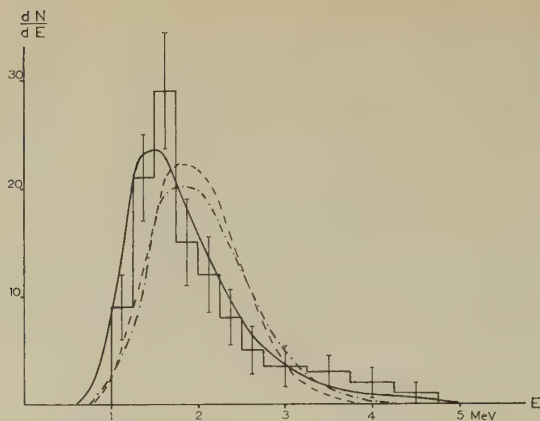


Fig. 3

L'histogramme donne le spectre d'énergie des protons. (La correction en énergie due à la self-absorption des micelles est, au voisinage du maximum de la distribution, de l'ordre de 0,1 MeV.)

Les courbes théoriques  $dN/dE = w(E) = \text{const. } E \sigma_c(E) \cdot \varrho(E_0 - E)$  sont basées sur les 3 expressions suivantes ( $E_0 = 5,26$  MeV):

- $\varrho \sim \exp \alpha \sqrt{E_0 - E}$  avec  $T = 2 \sqrt{E_0}/\alpha = 0,35$  MeV
- · - · - · -  $\varrho \sim \exp (E_0 - E)/T$  avec  $T = 0,27$  MeV
- $\varrho \sim \exp \beta (E_0 - E)^2$  avec  $\beta = 0,72$  MeV<sup>-2</sup>

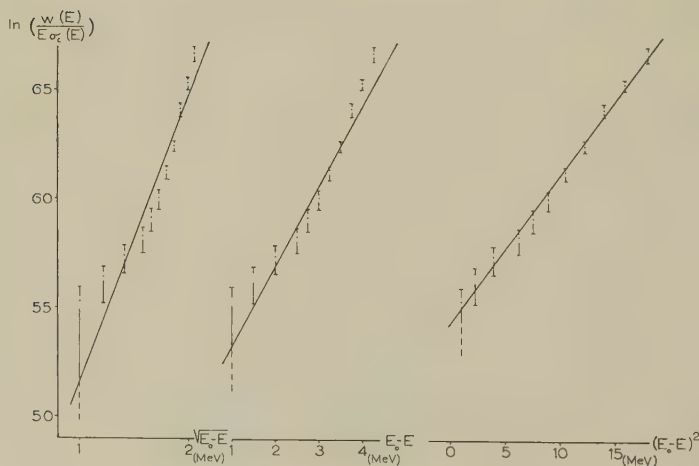


Fig. 4

Détermination des paramètres  $T$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  par la représentation  
 $\ln(w(E)/E \sigma_c(E)) = \ln \varrho(E_0 - E) + \text{const.}$

mais en corrigeant  $\sigma_c(E)$  à l'approximation W.K.B. pour l'adapter à un puits de potentiel à bords diffus. Il semble donc bien qu'on ne puisse obtenir une information précise sur la distribution  $\varrho(E_0 - E)$  des niveaux du noyau final qu'après une analyse plus détaillée que ce qui était d'usage en général jusqu'ici.

La température déterminée pour le noyau résiduel  $T \sim 0,3$  MeV est à comparer avec celle obtenue par ALLAN<sup>2)</sup> pour 14 MeV soit  $T = 1,2$  MeV.

Ce travail a bénéficié d'une subvention de la C. S. A.

### Bibliographie

- <sup>1)</sup> U. FACCHINI, I. IORI et E. MENICHELLA, *Nuovo Cim.* **16**, 1109 (1960).
- <sup>2)</sup> D. L. ALLAN, *Nuclear Physics* **24**, 274 (1961).
- <sup>3)</sup> BLATT et WEISSKOPF, *Theoretical Nuclear Physics*, J. Wiley (1956), p. 352.
- <sup>4)</sup> D. L. ALLAN, *Proc. Phys. Soc. A* **70**, 195 (1957); *Nuclear Physics* **10**, 348 (1959).

# Absolute precision determination of several resonance and threshold energies and the $\alpha$ -particle energy of $\text{Po}^{210}$

## PART I

by **A. Rytz, H. H. Staub, and H. Winkler**

Physik-Institut der Universität Zürich

(16. X. 1961)

*Zusammenfassung.* Es wurden Präzisionsmessungen der Energie der  $T(p, n)$ - und  $\text{Li}^7(p, n)$ -Schwelle sowie der  $\text{Po}^{210}$   $\alpha$ -Teilchen ausgeführt. Das gegenüber früheren Messungen weitgehend verbesserte magnetische  $180^\circ$ -Spektrometer hatte 0,04 bzw. 0,08 bzw. 0,15 mm weite Spaltblenden bei einem Bahndurchmesser von 1 m. Das Magnetfeld wurde mit Tonband-Folien homogen gemacht und Punkt für Punkt durch magnetische Kernresonanz ausgemessen. Eine weitere Kernresonanz-Sonde besorgte die Stabilisierung des Feldes auf besser als  $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ . Der Van-de-Graaff-Beschleuniger wurde vom ca. 0,4 mm weiten Mittelspalt her stabilisiert. Die an dicken Targets gemessenen Schwellenwerte betragen  $(1019,35 \pm 0,20)$  keV für Tritium und  $(1880,48 \pm 0,25)$  keV für Lithium. Die  $\text{Po}^{210}$   $\alpha$ -Energie ergibt sich zu  $(5304,93 \pm 0,60)$  keV.

## Introduction

Precise determinations of a few calibration energies for nuclear spectrometers are needed in reaction energy measurements which in turn play an important role in nuclidic mass calculations<sup>1)</sup>.  $\text{Li}^7(p, n)\text{Be}^7$  threshold energy and  $\text{Po}^{210}$   $\alpha$ -particles are the most commonly used calibration standards. For  $\text{Li}^7(p, n)$  the threshold is now thought to be known rather accurately, whereas the  $\text{Po}^{210}$   $\alpha$ -energy is still under discussion. This uncertainty is mainly due to the specific behaviour of this element. Both these standards have repeatedly been measured during the past ten years by different methods (see table at the end). Direct comparison of the two calibration energies have, to our knowledge, been made in two cases only<sup>2) 3)</sup>, both of which are not beyond objection because of the quality of the sources used.

We have remeasured the energy of  $\text{Li}^7(p, n)$  threshold and of  $\text{Po}^{210}$   $\alpha$ -particles with a greatly improved absolute magnetic spectrometer. We believe this apparatus to be considerably less susceptible to unaccountable systematic errors than the one used by BUMILLER, STAUB and



WEAVER<sup>4</sup>) who initiated this technique in 1954. In addition, we have measured the lower-lying ( $p, n$ ) threshold of the  $T(p, n)\text{He}^3$  reaction. Part II<sup>5</sup>) is dealing with the  $\text{Al}^{27}(p, \gamma)\text{Si}^{28}$  resonance at 992 keV and the  $\text{F}^{19}(p, \alpha\gamma)\text{O}^{16}$  resonance at 872 keV. The  $\text{F}^{19}(p, n)\text{Ne}^{19}$  threshold measurement has been described separately<sup>6</sup>).

Monoenergetic  $\alpha$ -particles are most conveniently obtained, together with a reasonable half-life and without any other radiations present, from  $\text{Po}^{210}$ . However, these important advantages are greatly reduced by other well known and rather disturbing properties. It thus seems quite difficult to prepare thin, clean sources. The cleaner the source, the more it activates its neighbourhood by projection of active material under vacuum. Moreover, diffusion into the carrier material reduces the time during which  $\text{Po}^{210}$  sources can be used successfully. Some workers consider this time to be short, compared to 24 hours, others did not find any disturbing effect during several days. Nevertheless, it might be preferable to use a ( $\text{Bi}^{212} + \text{Po}^{212}$ ) source as energy standard<sup>7</sup>) despite its shorter life.

Although our experiment includes both  $\text{Po}^{210}$   $\alpha$ -particles and  $\text{Li}^7(p, n)$  threshold, we consider the values obtained as independent absolute measurements even though some of the contributing errors are correlated.

### General Method

The momentum of protons (originating from our 5.5 MeV Van de Graaff generator) and of natural  $\alpha$ -particles is measured by  $180^\circ$  deflection in a homogeneous magnetic field. The radius of curvature is determined by the distance between the entrance slit at  $0^\circ$  and the exit slit at  $180^\circ$  both of which are inside the homogeneous part of the field. Because of the focussing of particles with equal momentum after  $180^\circ$  deflection, the trajectory of the particles between these two narrow slits is somewhat arbitrary. All that is needed is a confinement of possible orbits by a diaphragm of relatively wide aperture. The field is measured by nuclear magnetic resonance (nmr) and the particle momentum is obtained by measurement of a length (distance between the slits,  $D_0$ , in cm) and a frequency,  $\nu_0$ , in cps.

The energy of the incident protons, expressed in the absolute eV scale, is given by (see, e. g.<sup>4</sup>))

$$V = \frac{\pi^2}{2\gamma_p} \frac{\nu_c}{\nu_k} D_0^2 \nu_0^2 (1 - \delta) \cdot 10^{-8} \text{ Volts,}$$

where  $\gamma_p$  is the gyromagnetic ratio of the proton,  $\nu_c/\nu_k$  is the ratio of the cyclotron-frequency of the proton to its nmr frequency in the same field,  $\delta = eV/2M_0c^2$  is the first-order relativistic correction of the momentum-energy relation, and  $M_0$  is the proton rest mass.

The constants used in calculating absolute values of  $\alpha$ -particle kinetic energy are, besides  $\gamma_p$ , the Faraday number  $F$  and the atomic mass of  $\alpha$ -particles,  $M_\alpha$ . The energy amounts to

$$E = \frac{\pi^2}{\gamma_p^2} \frac{2 F}{M_\alpha} D_0^2 v_0^2 (1 - \delta') \cdot 10^{-5} \text{ keV}.$$

Here again,

$$\delta' = \frac{1}{2} \frac{F}{M_\alpha} \frac{10^{17} E}{c^2}$$

is the first order relativistic correction. For the constants the following values have been used:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_p &= 26751.3 \pm 0.2 \text{ s}^{-1} \text{ G}^{-1}, \\ \nu_k/\nu_c &= 2.79268 \pm 0.00006, \\ F &= 9649.12 \pm 0.11 \text{ emU/Mole}, \\ M_\alpha &= 4001506.5 \pm 0.4 \mu\text{MU}, \end{aligned} \right\} (\text{C}^{12}\text{scale}).$$

### Experimental Set-up

The magnet used in these experiments has been designed specially for absolute measurements and has been described by WINKLER and ZYCH<sup>8)</sup>. The pole pieces of 140 mm width covered an angular length of  $210^\circ$ . The gap was 24 mm wide. The central orbit for particles which passed through the magnet had a radius of 500 mm. Nuclear magnetic resonance together with a current-stabilizing circuit provided a field stability of better than  $\pm 5$  parts in  $10^6$ . The frequency of the nmr probe determined the magnetic field strength through the intermediary of the stabilizing circuit. The same frequency was taken as abscissa in plotting yield curves. The probe was located at  $106^\circ$  behind the entrance slit and at a radial distance of 525 mm. Frequencies could be determined to better than  $\pm 20$  cps by means of a frequency decade 'Schomandl ND 5'. The quartz oscillator of the decade could be calibrated with standard frequencies to better than  $\pm 5$  parts in  $10^7$ .

The field in the whole region between the pole faces has been mapped carefully, and shims have been prepared in order to obtain a very homogeneous field. Magnetic recording tape has proved very convenient for this purpose<sup>8)</sup>. Nowhere in the region considered between the two slits did the field strength differ from the mean value by more than 1.5 parts in  $10^4$ . This homogeneous region had a radial dimension 25 times as wide as the proton beam (twice that of the  $\alpha$ -particle beam). We prepared

three different sets of shims to be used with the three different field settings.

The field was measured point by point by means of a second 8 mm long cylindrical nmr probe of 3 mm diameter, filled with 1/30 *n* aqueous solution of  $\text{MnSO}_4$ . The cylinder axis was tangent to the particle orbit. Two ball bearings in the geometrical central axis of the magnet allowed the probe to be moved smoothly along the circular orbit, and the radial position could be adjusted by means of a spindle. The probe could thus be placed at any point in the central plane of the gap with a precision of  $\pm 0.5$  mm. A complete set of measurements consisted of 45 points on the central orbit and, in some cases, of two additional series of 45 points each on a circle 5 mm inside and outside the central path. The effective field  $B_0$  was obtained from the value  $B$  measured by the stabilizing probe with the first order Hartree correction<sup>9</sup>):

$$B_0 = B + \frac{1}{2} \int_{0^\circ}^{180^\circ} \Delta B(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta.$$

$\Delta B$  is the field on the central orbit at an angle  $\vartheta$  minus the field given by the stabilizing probe. All Hartree corrections were less than  $5 \times 10^{-5}$  of  $B_0$  and were obtained as an average of two measurements, before and after the runs. The assessed errors of the Hartree corrections, as indicated under 3) in Table 2, were always greater than one half of the difference between the two corresponding measurements. The corrections were found not to vary with the value of the field over a range considerably greater than actually used. The vacuum chamber could be mounted without switching off the nmr stabilization system.

A microwave wave-guide, bent to the correct radius, was used for the vacuum chamber. Besides the mercury diffusion pump of the Van de Graaff accelerator acting on the entrance side, there was an additional Hg pump evacuating the target chamber with a speed of 600 l/sec. It was equipped with a liquid air trap. Nowhere in the chamber did the pressure exceed  $10^{-4}$  mm Hg, whereas in the target chamber it was never above  $2 \times 10^{-6}$  mm Hg. The presence of the vacuum chamber did not give any detectable change in field strength (more than 5 parts in  $10^6$ ), due to the finite susceptibility of its material.

The slits at  $0^\circ$  and  $180^\circ$  were mounted on a single piece of molybdenum rod of 10 mm diameter which could be introduced easily into the vacuum chamber. When the slits were in their working position on a diameter of the central orbit, the full cross section of the molybdenum rod was located outside the central axis of the magnet by about 2 mm. This axis was defined by a 0.2 mm steel wire passing through the centre holes of the crank shaped pivot carrying the field measuring device. With the projec-

tion of the centre mark on the rod surface passing through the steel wire, the two momentum defining slits were situated on the circle described by the nmr probe during the preceding field measurement within  $\pm 0.5$  mm. The diaphragms at  $0^\circ$  and  $180^\circ$  each consisted of two firmly stretched tantalum-wires of 0.2 mm diameter as recommended by BASTIN and WALLEN<sup>10</sup>). This construction minimizes scattering effects, has smooth defining surfaces and is easily cleaned. The distance between the centres of the slits was measured before and after the experiment by the Swiss National Bureau of Standards in Berne using a comparator and a standard meter bar\*). In addition, we measured the slit distance by the method used in all our earlier absolute energy determinations. The same result was obtained, within the errors, but less accurate. Slit widths have been determined under a measuring microscope. In order to keep away from the diaphragm as many dispensible protons as possible, a movable gold sheet with a 0.2 mm slit was placed in front of the entrance slit. The proton current hitting the entrance slit was thus kept below  $1 \mu$  Amp. In the case of Po  $\alpha$ -particles the gold sheet was not used. A source carrier could be introduced instead, which held the source at a distance of about 8 mm from the slit, and which could be adjusted under vacuum.

At  $\vartheta = 90 \pm 1^\circ$  a third slit defined the aperture of the beam. When measuring proton energies, the two insulated halves of the middle slit were used, in a well known manner, for the stabilization of the Van de Graaff voltage by means of a grid-controlled corona discharge. Because the proton beam was well collimated, slit widths of 0.2 to 0.4 mm could be used. However, in the case of Po  $\alpha$ -particles, the middle slit had to be opened to 6 mm in order to get sufficient intensity.

The radial position of the middle slit could be determined with the aid of the centre wire to  $\pm 0.5$  mm. Three points of the mean particle orbit thus coincided within  $\pm 0.7$  mm with the circle described by the field measuring probe. Further it is certain that the circle passing through entrance and exit slits with a diameter equal to their distance passes within 0.7 mm through the centre of the middle slit. Together with the width of the latter this 0.7 mm defines the maximum angle  $\beta$  between an actual particle orbit and the corresponding tangent at the above mentioned circle. If  $\beta$  is small the image of the entrance slit in the plane of the exit slit is shifted inwards by  $D_0 \beta^2/4$ , provided that the energy remains unaltered. For protons this shift did not exceed 3 microns and thus was neglected. In the case of  $\alpha$ -particles a 6 mm wide aperture was used. A special treatment of the properties of the spectrometer for this arrangement will be given later.

---

\*) We wish to thank Dr. W. LOTMAR from the «Eidg. Amt für Mass und Gewicht» (Dir. Prof. H. KÖNIG) for kindly measuring the slit distance.



### Discussion of measurements

#### $T(p, n)He^3$

Out of a total current ( $H_1^+ + H_2^+$ ) of approximately  $5 \mu$  Amps about  $3 \times 10^{-2} \mu$  Amps could be directed to the target. This current was measured by a precision integrating circuit. The target consisted of a tritiated zirconium disc obtained from Radiochemical Centre, Amersham, England. The tritium concentration of these targets is known<sup>11)</sup> to be critically dependent on the depth below the surface. Therefore very high resolution was used and measurements were confined to an energy region as close to the threshold as possible. The triangular energy distribution behind the exit slit had a half-width of 80 eV.

For a thick and homogeneous target, and for a detector counting all neutrons with equal efficiency, the  $2/3$  power of the neutron yield depends linearly on proton energy, provided measurements are made a few keV only from threshold and no narrow energy level of the compound nucleus exists near threshold (see, e. g.,<sup>12)13)</sup>). Neutron yields to the  $2/3$  power obtained in three subsequent runs up to 2 keV above threshold could be fitted well to a straight line with a correlation coefficient of 0.95 (Fig. 1). We therefore conclude that, owing to the small energy interval, an inhomogeneous tritium distribution in the target could not have influenced the measurements. A best fit straight line through the points obtained (neutron yield to the first power) gave a correlation coefficient of 0.73 and a threshold energy 150 eV higher.

Neutrons were detected by an enriched  $B^{10}$  plastic scintillator (Nuclear Enterprises Ltd.), 1 mm thick and 50 mm diameter (5%  $B^{10}$  by weight). The axis of this disc shaped detector coincided with the proton direction at the target. The detector was fixed at 20 mm behind the target. A 10 mm thick paraffin disc of 80 mm diameter served as a moderator and was placed immediately in front of the scintillator disc. A 12 mm thick plexiglas light-guide behind the scintillator was an additional moderator and neutron-reflector. Neutrons emitted from the target within an angle of  $45^\circ$  with respect to the proton direction could reach the counter. Since the maximum proton energy was 2 keV above threshold, the emission angles of neutrons varied between  $0^\circ$  and  $18^\circ$ . Furthermore, the mean neutron energy ( $E_n = 64$  keV at threshold) did not vary much in this range. Consequently, the counting efficiency was nearly constant.

In order to prevent the formation of carbon layers on the target, it was heated to about  $100^\circ\text{C}$ . In three subsequent threshold runs no shift of the threshold energy towards higher values could be observed. Therefore no distinction is made between these three runs. The data pertaining to these runs are shown in Table 1. Table 2 gives the components of the

error in the final result. It should be kept in mind that no contribution to the error in the threshold energy has been assessed for target condition (e. g. for a well-defined thin surface layer free of tritium). Several targets of equivalent type have been carefully investigated by BONDELID *et al.*<sup>13)</sup>. No threshold shift due to target quality has been observed. Nevertheless we plan to remeasure the threshold energy with a T<sub>2</sub>O ice target. This is particularly desirable, if the result is to be used for calculating the neutron hydrogen mass difference rather than for energy calibration.

Table 1  
Data of the threshold measurements

Target	converted by water vapour into LiOH	same as in 1st col.	LiF	tritiated zir- conium
Temperature of molybdenum rod (°C)	25.2	26.4	27.2	19.4
Slit distance (mm) . . . . .	1000.071	1000.079	1000.084	1000.101
Slit width (entrance and exit) (mm)	0.08	0.08	0.08	0.04
$\nu_{ex}$ (kcps) . . . . .	16880.30	16880.05	16879.90	12424.2
Hartree correction (kcps) . . . . .	-0.32	-0.32	-0.32	+0.44
Threshold energy (keV) . . . . .	1880.51	1880.48	1880.46	1019.35

Table 2  
Absolute standard errors, expressed in frequency (kcps)

Source of error	Li <sup>7</sup> ( <i>p</i> , <i>n</i> )Be <sup>7</sup>	T( <i>p</i> , <i>n</i> )He <sup>3</sup>
1) $\nu_{ex}$ . . . . .	± 0.2	± 0.7
2) Asymmetrical energy distribution of protons behind the exit slit as a result of asymmetrical stabilization of the Van de Graaff voltage . . . . .	± 0.7	± 0.3
3) Hartree correction, including reading error of nmr signal on oscilloscope . . . . .	± 0.5	± 0.5
4) Measurement and stability of frequency (field) during runs . . . . .	± 0.05	± 0.05
5) Distance between slits, including uncertainty of temperature of the molybdenum rod . . . . .	± 0.4	± 0.3
6) Constants used for calculation of threshold	± 0.3	± 0.2
Combined error . . . . .	± (1.03) <sup>1/2</sup> kcps	± (0.96) <sup>1/2</sup> kcps
Absolute energy value . . . . .	± 250 eV	± 200 eV



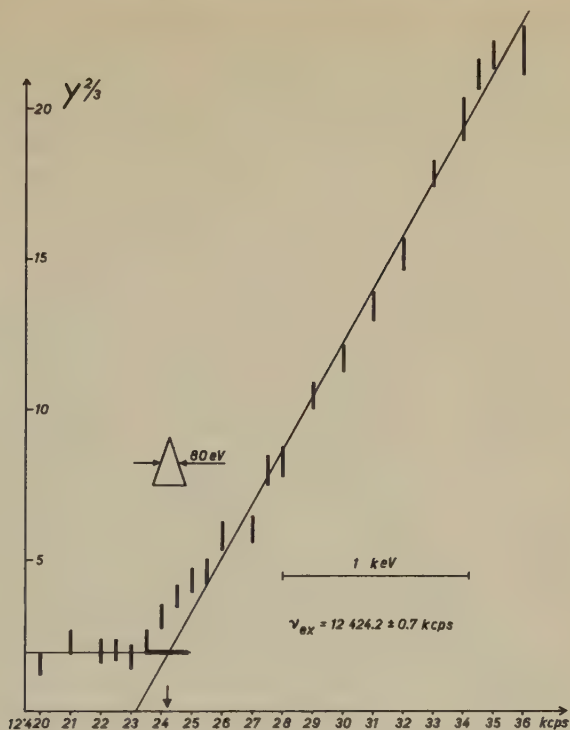


Fig. 1

(Neutron yield) $^{2/3}$  from  $T(p, n)$  reaction versus spectrometer field strength (expressed in kcps). The straight line was calculated by least squares from all points above 12424.5 kcps. Counting and frequency errors are shown to scale. The triangle represents the probable energy distribution of the protons at the target.

### $Li^7(p, n)Be^7$

A mean target current of about  $4 \times 10^{-2} \mu$  Amps was used and measured in much the same way as in  $T(p, n)$  measurements. Three different runs have been completed, with targets obtained from an evaporated layer of lithium metal, converted into LiOH with water vapour (run I and II) and of LiF (run III) (see Table 1). No additional cold traps were used nor were the targets heated. Instead, a 6 cm long plate condenser was placed between the exit slit and the target. An a. c. voltage of 2 kV, 50 cps, applied to the condenser extended the region on the target hit by the proton beam from  $0.2 \times 8 \text{ mm}^2$  to  $3 \times 8 \text{ mm}^2$ . The considerably smaller proton number per unit target surface decreased the danger of carbon layers being formed. In addition electrostatic charging of the target sur-

face became much less probable. The energy range used was covered twice during each run. No systematic shift of threshold energy by building up of carbon layers has been observed.

The same arrangement of neutron detection was used as described in the  $T(p, n)$  experiment, but with a scintillator of 75 mm diameter. The maximum accepted neutron emission angle would have been  $55^\circ$ . However at the highest energy used (2 keV above threshold) the maximum emission angle was only  $13^\circ$ . Also, in this case, the mean neutron energy did not vary much in the small energy interval chosen.

Figure 2 shows, as an example, the results (2/3 power) of the first run. Disregarding the cusp due to the finite resolution of the spectrometer, the measured neutron-yields fit well into a straight line with the excellent correlation coefficient of 0.992. All points of this run have been considered according to their weights as given by the statistical error of each measurement. We may conclude that the detector had a constant efficiency in the small energy interval considered. If we plot the neutron yield to the first power (Fig. 3), the result deviates very definitely from a straight line. The same data as in Figure 2 have been used and weights have been considered similarly. This straight line yields a correlation coefficient of 0.91 and would lead to a threshold value 220 eV higher. From Figure 3 it is evident that the result of the direct extrapolation depends considerably on the energy interval used and on the extrapolation procedure. All the early results which were obtained by direct linear extrapolation should therefore be considered with care \*).

The three threshold values as obtained from the three different runs coincide within 50 eV. Table 2 shows the components of the errors in the final results.

### *Polonium $\alpha$ -particles*

$\text{Po}^{210}$  is still used extensively as an energy standard, despite its well-known detrimental properties. It therefore seemed desirable to make a new absolute measurement of this energy value with our spectrometer. Several careful absolute determinations of this energy have been published during the last decade <sup>7) 14) 15)</sup>.

---

\* ) Note added in proof: Recently, BECKNER *et al.* <sup>21)</sup> published measurements of neutron threshold energies in which a linear extrapolation of yield curves to the first power was used and the error introduced by the linear law is compensated by effects of finite resolution and target thickness. Although the errors due to this procedure are probably small, it seems to us quite objectionable since calculated 2/3 power yield curves with finite but high resolution show only minute deviations from linearity, well within the statistical errors of those measured points used for the extrapolation (cf. Figure 2). At 16881.5 kcps the calculated deviation from the straight  $Y^{2/3}$  line, due to the finite resolution, is less than 2%.

Thin sources have a limited intensity. Therefore all the slits had to be wider than in the preceding experiments. We chose 6 mm for the middle slit and 0.15 mm for the other two. A solid state detector (silicon  $p$ - $n$ -junction) was placed 10 mm behind the exit slit. At the time the only detector available was a circular disc of 2 mm diameter.

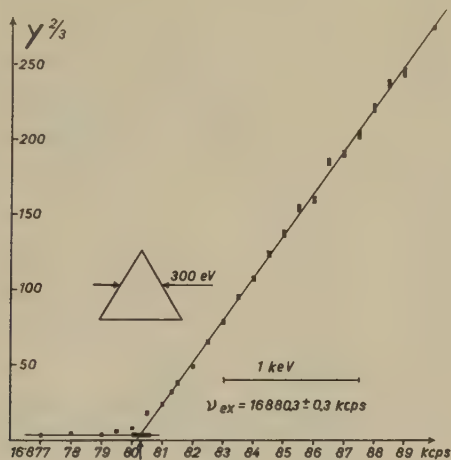


Fig. 2

(Neutron yield) $^{2/3}$  from  $\text{Li}^7(p, n)$  reaction versus spectrometer field strength (in kcps). The points shown (run I, LiOH, with counting and frequency errors to scale) fit well into the least squares adjusted straight line (correlation coefficient 0.992), as obtained from all the points above 16881.5 kcps. For the triangle, see Figure 1. The extrapolated threshold is indicated by an arrow.

The quality of every  $\text{Po}^{210}$   $\alpha$ -measurement depends to a high degree on the source properties. The most successful procedure<sup>7)</sup> seems to consist in deposition by volatilization in vacuum on a polished tantalum surface. Our source has been prepared by the 'Laboratoire de l'Aimant Permanent' at Orsay (France), where this technique has been developed by R. J. WALÉN as described in <sup>16)</sup>. The polonium had been deposited on only one narrow side ( $8 \times 0.3 \text{ mm}^2$ ) of a piece of tantalum  $10 \times 8 \times 0.3 \text{ mm}^3$ , which had been polished previously. The distribution of the activity of about  $50 \mu\text{c}$  may have been rather uneven. This was partly compensated by the fact that the slit width was only half of the source width. Moreover, the source could be shifted across the slit under vacuum. Before starting a run, the source was centered with respect to the slit by maximizing the counting rate with a field setting corresponding to the horizontal part of the line.

The source thickness was found to be of the order of 12 keV. This is considerably more than expected, but was probably due to impurities in the primary polonium as obtained from Radiochemical Centre, Amersham.

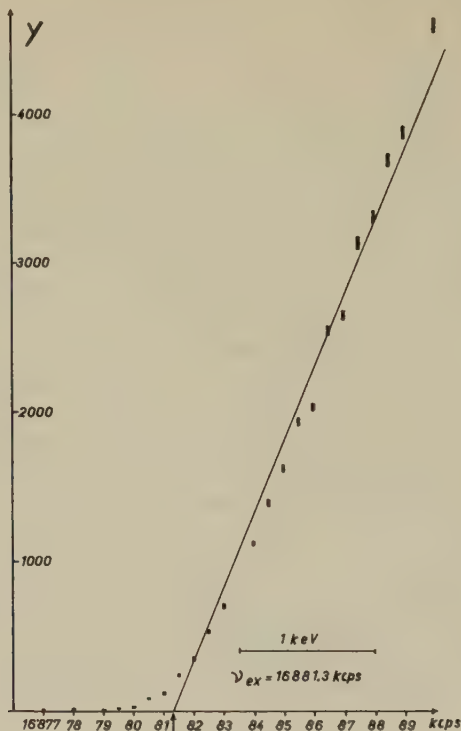


Fig. 3

Neutron yield from  $\text{Li}^7(p, n)$  reaction versus spectrometer field. Same data as in Figure 2. The fit into the least squares adjusted straight line, calculated from all points above 16881.0 kcps, is less good (correlation coefficient 0.91).

A high residual activity of the surroundings after taking off the source is a certain indication for a clean source. We therefore believe that the source was not covered by an important inactive absorbing layer. However, it must be emphasized that systematic errors arising from source properties are not considered in our error. The rather localized contamination of the spectrometer did not reach the detector region during the experiment. No increase of background  $\alpha$ -particles was present. A slight initial and constant contamination of the detector could be measured accurately.

Three spectra have been measured by observing the counting rate as a function of magnetic field strength, i. e. nmr frequency. Most of the points were chosen on the high energy edge of the line. This part of the spectrum of the third run, which was the most accurate one, is represented in Figure 4. The source age was 8 days by then.

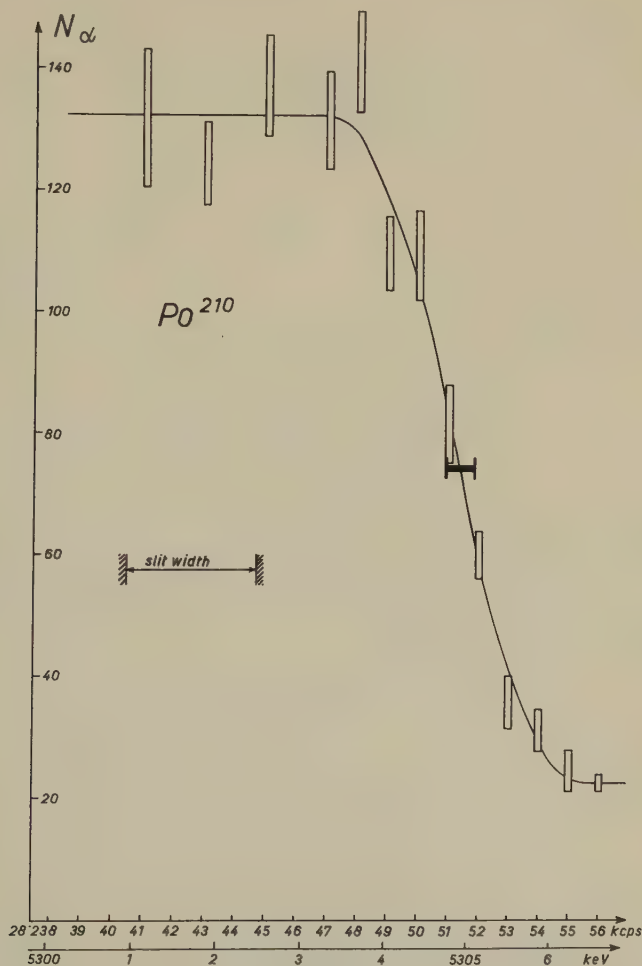


Fig. 4

$\text{Po}^{210}$   $\alpha$ -particles per 20 minutes versus spectrometer field (run III). The curve gives the theoretical line shape. Its position was adjusted by least squares. The experimentally obtained  $v_{e\alpha}$  with its error is shown at the steepest point of the high energy edge. The line width at the base would correspond to a source thickness of 12 keV. Counting and frequency errors are shown to scale.

For the calculation of the theoretical line shape we follow the procedure outlined by COLLINS *et al.*<sup>14</sup>). Although in our measurements the distance  $D$  between the slits was kept constant, and a variable magnetic field was used, the problem is most easily discussed in terms of a constant field and a variable slit distance. The two pictures are exactly equivalent. The point at which we want to calculate the relative intensity is characterized by the coordinate  $x$ , i. e. the distance between this point and some arbitrary zero point. With  $x=0$  we mean the point hit by an  $\alpha$ -particle which has the greatest possible distance from the source. Increasing  $x$  corresponds to decreasing momentum. The relative intensity  $F(x)$ , for a monoenergetic source, at the point  $x$ , is given by:

$$F(x) = A \arcsin \left( \frac{x}{\varrho} \right)^{1/2} \quad \text{for} \quad 0 < x < \frac{a^2}{\varrho},$$

$$F(x) = B \arcsin \frac{a}{\varrho} \quad \text{for} \quad \frac{a^2}{\varrho} < x < s,$$

$$F(x) = B \left( \arcsin \frac{a}{\varrho} - \arcsin \left( \frac{x-s}{\varrho} \right)^{1/2} \right) \quad \text{for} \quad s < x < s + \frac{a^2}{\varrho},$$

with  $a$ : half width of middle slit,

$\varrho$ : radius of particle orbit,

$s$ : width of entrance slit,

$A, B$ : constants.

A thick homogeneous source may be thought of as made of a great number of very thin layers. The depth below surface corresponds to a shift in the spectrum. Integration over the source thickness  $d$  results in a relative intensity  $F'(x)$  at  $x$ :

$$F'(x) = \int_0^d F(x - x') dx', \quad \text{where} \quad \left. \begin{array}{l} x' < x \\ x' < d \end{array} \right\}.$$

By integrating over the exit slit of equal widths we get for the counting rate:

$$I(x) = \int_{x-s}^x F'(\xi) d\xi.$$

Now the coordinate  $x$  must be converted into frequency of the stabilizing nmr probe. This new variable is  $\nu_x = \bar{\nu} x / 2\varrho$ , where  $\bar{\nu}$  is the frequency corresponding to the energy of the particles. The integration is most easily carried out graphically and gives the curve shown in Figure 4. The most probable position of this curve was found by least squares adjustment and yielded the experimentally defined frequency  $\nu_{ex}$  and its



standard deviation. The data and error contributions of the three runs are given in Table 3. From  $\nu_{ex}$ , after applying the Hartree correction, the energy was calculated in a straightforward manner. The three values obtained coincided within 740 eV but differed in precision slightly. By assigning relative weights of 1, 2, 5 respectively, the final result was calculated, retaining the error of the last spectrum. The three errors were, of course, highly correlated.

Table 3  
Data of the  $\text{Po}^{210}$ - $\alpha$ -energy measurements

No. of run	I	II	III
Total duration (h) . . . . .	8	4	12
Temperature of molybdenum rod ( $^{\circ}\text{C}$ )	27.0	25.0	25.0
Slit distance (mm) . . . . .	1000.010	999.997	999.997
$\nu_{ex}$ (kcps) . . . . .	28 249.32	28 252.20	28 251.33
Hartree correction (kcps) . . . . .	+ 0.60	+ 0.07	+ 0.27
Absolute standard errors (kcps)			
1) $\nu_{ex}$ (see Table 2) . . . . .	$\pm 0.6$	$\pm 0.6$	$\pm 0.5$
2) Asymmetry of source position and activity distribution . . . . .	$\pm 1.3$	$\pm 1.2$	$\pm 1.1$
3) Hartree correction (see Table 2) . . . . .	$\pm 0.6$	$\pm 0.4$	$\pm 0.4$
4) Frequency measurement: (see Table 2) . . . . .	$\pm 0.12$	$\pm 0.12$	$\pm 0.12$
5) Slit distance (see Table 2) . . . . .	$\pm 0.7$	$\pm 0.7$	$\pm 0.7$
6) Constants used for calculation. .	$\pm 0.4$	$\pm 0.4$	$\pm 0.4$
Combined error (run III) . . . . . $\pm (2.3)^{1/2}$ kcps			
Absolute energy value (run III) . . . . . $\pm 600$ eV			

## Results

Table 4 shows our results together with the most important earlier determinations. The measurements of threshold energies made with an absolute electrostatic analyzer by BONDELID *et al.*<sup>12)</sup> 17) and by a time of flight method by SHOUPP *et al.*<sup>18)</sup> agree well with our values. Still better agreement, for  $\text{Li}^7(p, n)$ , is reached by plotting Bondelids neutron-yields to the power  $2/3$ . The extrapolation then gives 1881,1 keV.

Our  $\text{Po}^{210}$   $\alpha$ -energy value agrees perfectly with the Orsay result<sup>7)</sup> which was obtained in a permanent magnet, using photographic plates instead

of an exit slit and a smaller radius of curvature. The agreement with the result of COLLINS *et al.*<sup>14)</sup> is equally good. There, an apparatus rather similar to ours has been used. WHITE *et al.*<sup>15)</sup> obtained their value in a completely different way. It too agrees well with ours within the errors quoted. The reason of the discrepancies between various measurements of  $\text{Po}^{210}$   $\alpha$ -energy lies above all in the different techniques of source preparation. Early relative measurements, however carefully done, contribute to the confusion. Some workers would even prefer to know the energy from an 'actual average source'. We do not think that this procedure would improve the present state of affairs. There is little doubt that the sources of earlier measurements were less trustworthy than those of the later experiments. Since there are now four or five new precise measurements agreeing fairly well among each other, it seems reasonable trying to get rid of possible systematic errors by discarding most of the older experiments.

Table 4  
Results and comparison to earlier values (keV)

$\text{T}^3(p, n)\text{He}^3$ . . . .	BONDELID <i>et al.</i> <sup>13)</sup> . . . . .	1019.7 $\pm$ 0.5
	present work . . . . .	1019.35 $\pm$ 0.2
$\text{Li}^7(p, n)\text{Be}^7$ . . . .	SHOUPP <i>et al.</i> <sup>18)</sup> . . . . .	1881.2 $\pm$ 1.9
	BONDELID <i>et al.</i> <sup>17)</sup> . . . . .	1881.2 $\pm$ 0.9
	STAUB and WINKLER <sup>12)</sup> . . . .	1880.3 $\pm$ 0.5
	BECKNER <i>et al.</i> <sup>21)</sup> . . . . .	1880.5 $\pm$ 0.8 *)
	MARION <sup>22)</sup> (calculated mean) . .	1880.7 $\pm$ 0.4
	present work . . . . .	1880.48 $\pm$ 0.25
$\text{Po}^{210}\alpha$ -particles . .	COLLINS <i>et al.</i> <sup>14)</sup> . . . . .	5304.8 $\pm$ 2.9
	WHITE <i>et al.</i> <sup>15)</sup> . . . . .	5305.4 $\pm$ 1.0
	RYTZ <sup>7)</sup> . . . . .	5304.81 $\pm$ 0.62
	EVERLING <i>et al.</i> <sup>19)</sup> (calculated) .	5302.8 $\pm$ 1.0
	BECKNER <i>et al.</i> . . . . .	5302.5 $\pm$ 1.5 *)
	present work . . . . .	5304.93 $\pm$ 0.60
	(corresponding $\bar{H} \cdot \varrho$ )	331 778 $\pm$ 19 G·cm)

Since many nuclear reaction measurements have been made relative to the  $\text{Po}^{210}$   $\alpha$ -energy, EVERLING *et al.*<sup>19)</sup> introduced this energy as a variable for nuclidic mass calculations. By a least squares adjustment he then found an energy value which nearly coincided with some average result which WAPSTRA<sup>20)</sup> in 1960 calculated from direct measurements ranging between 1932 and 1958, including relative measurements based on BRIGGS's

\*) Note added in proof: Using the more recent value for  $\gamma_p^{23}$  (as we did in the present work), one would get 1880.57 and 5302.9 respectively, in fair agreement with our results.

Po<sup>214</sup> value (1936). However, EVERLING's value (see Table 4) conflicts seriously with recent absolute determinations. Clearly, corrections should be made, as WAPSTRA points out himself, for target thickness (and source properties), but this cannot be done without arbitrariness. We believe that, because of the difficulties encountered in estimating these errors, the result of the calculations proposed by EVERLING *et al.* is always less reliable than a carefully made direct measurement.

In an informal progress report to the IUPAP commission on nuclidic masses (letter of 5<sup>th</sup> Sept. 1961), J. W. M. DU MOND stated provisional, new values of some fundamental constants among them the Faraday and the gyromagnetic ratio of the proton in water. They would lower our Po<sup>210</sup> result by 200 eV.

### Acknowledgments

We are greatly indebted to Dr. R. J. WALLEN of the 'Laboratoire de l'Aimant Permanent' at Orsay (France) for kindly preparing the polonium-source 'made to measure'.

We wish to thank W. ZYCH and F. ZAMBONI who lent us their help in building up the apparatus and their assistance during part of the measurements. We kindly acknowledge the indefatigable aid and competent advice during design and construction of the spectrometer, given to us by Mr. H. SUTER, foreman of the workshop.

This work has been supported by the 'Kommission für Atomwissenschaft' (KAW) of the 'Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung'.

### References

- 1) F. EVERLING, L. A. KÖNIG, J. H. E. MATTAUCH, and A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **18**, 529 (1960).
- 2) W. G. STURM and V. JOHNSON, Phys. Rev. **83**, 542 (1951).
- 3) C. P. BROWNE, J. A. GALEY, J. R. ERSKINE, and K. L. WARSH, Phys. Rev. **120**, 905 (1960).
- 4) F. BUMILLER, H. H. STAUB, and H. E. WEAVER, Helv. Phys. Acta **29**, 83 (1956).
- 5) A. RYTZ, H. H. STAUB, H. WINKLER, and W. ZYCH, to be published in Helv. Phys. Acta.
- 6) A. RYTZ, H. WINKLER, F. ZAMBONI, and W. ZYCH, Helv. Phys. Acta **34** (1961) (to be published).
- 7) A. RYTZ, Helv. Phys. Acta **34**, 240 (1961).
- 8) H. WINKLER and W. ZYCH, Helv. Phys. Acta **34**, 449 (1961).
- 9) D. R. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc. **21**, 746 (1923).
- 10) G. BASTIN-SCOFFIER and R. J. WALLEN, Journ. de Phys. et Le Radium **19**, 527 (1958).
- 11) R. L. MACKLIN and J. H. GIBBONS, Phys. Rev. **109**, 105 (1958).
- 12) H. H. STAUB and H. WINKLER, Nucl. Phys. **17**, 271 (1960).

- 13) R. O. BONDELID, J. W. BUTLER, C. A. KENNEDY, and A. DEL CALLAR, *Phys. Rev.* **120**, 887 (1960).
- 14) E. R. COLLINS, C. D. MCKENZIE, and C. A. RAMM, *Proc. Roy. Soc. London*, **A216**, 219 (1953).
- 15) F. A. WHITE, F. M. ROURKE, J. C. SHEFFIELD, R. P. SCHUMAN, and J. R. HUIZENGA, *Phys. Rev.* **109**, 437 (1958).
- 16) G. BASTIN-SCOFFIER, Thesis, Fac. des Sciences Paris (1961).
- 17) R. O. BONDELID and C. A. KENNEDY, *Phys. Rev.* **115**, 1601 (1959).
- 18) W. E. SHOUPP, B. JENNINGS, and W. JONES, *Phys. Rev.* **76**, 502 (1949).
- 19) F. EVERLING, L. A. KÖNIG, J. H. E. MATTAUCH, and A. H. WAPSTRA, *Nucl. Phys.* **15**, 342 (1960).
- 20) A. H. WAPSTRA, *Nucl. Phys.* **18**, 587 (1960).
- 21) E. H. BECKNER, R. L. BRAMBLETT, G. C. PHILLIPS, and T. A. EASTWOOD, *Phys. Rev.* **123**, 2100 (1961).
- 22) J. B. MARION, *Rev. Mod. Ph.* **33**, 139 (1961).
- 23) R. L. DRISCOLL and P. L. BENDER, *Phys. Rev. L.* **1**, 413 (1958).

# HELVETICA PHYSICA ACTA

VOLUMEN XXXIV

## INHALTSVERZEICHNIS – TABLE DES MATIÈRES

### *Fasciculus I*

15. II. 1961

G. BUSCH und E. STEIGMEIER: Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Halleffekt und Thermospannung von InSb . . . . .	1
R. SOMMERHALDER und H. THOMAS: Zur Frage der Vorzeichenumkehr des Magnetfeldes beim Meissnereffekt. I. Spiegelnde Oberflächenstreuung .	29
H. PRIMAS: Über quantenmechanische Systeme mit einem stochastischen Hamiltonoperator . . . . .	36
H. RUDIN, H. R. STRIEBEL, E. BAUMGARTNER, L. BROWN und P. HUBER: Eine Quelle polarisierter Deuteronen und Nachweis der Polarisation durch die ( $d, T$ )-Reaktion . . . . .	58

### *Fasciculus II*

1. IV. 1961

B. LOBKOWICZ und P. MARMIER: ( $p, n$ )-Reaktionen an einigen mittelschweren Kernen . . . . .	85
W. KÜNDIG: Einfluss des Paramagnetismus auf die Richtungskorrelation (Messung magnetischer Kernmomente, von Dy <sup>160</sup> und Er <sup>168</sup> ) . . . . .	125
H. J. LEISI, J. H. BRUNNER, C. F. PERDRISAT und P. SCHERRER: Monoenergetische Positronen . . . . .	161

### *Fasciculus III*

15. V. 1961

GILBERT HOCHSTRASSER: Détermination de formes et de largeurs de raies très fines en résonance magnétique nucléaire . . . . .	189
ALBRECHT RYTZ: Absolutmessung der Energie der wichtigsten natürlichen Alpha-Strahler . . . . .	240

R. SOMMERHALDER und H. THOMAS: Zur Frage der Vorzeichenumkehr des Magnetfeldes beim Meissnereffekt. II. Diffuse Oberflächenstreuung . .	265
IRIS GRÄNACHER: Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung auf das Kernresonanzspektrum von Phenolen . . . . .	271
F. HULLIGER: Berichtigung zum Tagungsbericht: «Über den Bindungs- und Leitungscharakter von Verbindungen mit $\text{CdJ}_2$ -Struktur» . . . .	303

#### *Fasciculus IV*

##### 1. VII. 1961

FRITZ HERLACH: Kernquadrupolresonanzen, Phasenumwandlungen und Ferroelektrizität der Alkalijodate . . . . .	305
H. PRIMAS: Eine verallgemeinerte Störungstheorie für quantenmechanische Mehrteilchenprobleme . . . . .	331
R. GALLI, E. BAUMGARTNER und P. HUBER: Erfahrungen mit dem symmetrischen Kaskadengenerator für 4 MV am Physikalischen Institut der Universität Basel . . . . .	352
G. BUSCH, C. FRÖHLICH, F. HULLIGER und E. STEIGMEIER: Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von $\text{SnSe}_2$ . . . . .	359

#### *Fasciculus V*

##### 15. VIII. 1961

Compte rendu de la réunion de la Société Suisse de Physique. . . . .	369
A. BECK und E. MOOSER: Apparatur zum Ziehen von Einkristallen von Verbindungen mit leichtflüchtigen Komponenten . . . . .	370
Z. S. BASINSKI, D. B. DOVE and E. MOOSER: Relationship between Structures and Dislocations in GaS and GaSe . . . . .	373
F. HULLIGER: Neue halbleitende Verbindungen vom Sulvanit-Typ . .	379
A. L. PERRIER: Sur des effets liés à l'inertie de courants en régime permanent . . . . .	382
E. BRUN et B. DERIGHETTI: Résonance quadrupolaire du $\text{Li}^7$ dans $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , $\text{D}_2\text{O}$ . . . . .	383
E. BRUN, P. HARTMANN, F. LAVES und D. SCHWARZENBACH: Elektrische Quadrupolwechselwirkung von $\text{Al}^{27}$ in $\text{AlPO}_4$ . . . . .	388
E. BRUN, S. HAFNER und F. WALDNER: Elektrische Feldgradienten in Ionenkristallen . . . . .	391
C. VON PLANTA: Ein Absorptionsspektrometer mit photoelektrischer Registrierung für das nahe Schumanngebiet . . . . .	394
C. SCHÜLER: Eine Elektronenbeugungsapparatur zur Untersuchung dünner Schichten im Ultra-Hochvakuum . . . . .	397
K. ANDRES und H. ROHRER: Thermische Ausdehnung bei tiefen Temperaturen . . . . .	398
A. M. GERMANIER et R. LACROIX: Résonance paramagnétique de l'ion $\text{Ni}^{++}$ dans un cristal de $\text{MgO}$ soumis à une pression uniaxiale . . .	401



JÉRÔME SIERRO: Résonance paramagnétique du gadolinium trivalent dans le titanate de strontium . . . . .	404
P. CORNAZ et J. P. BOREL: Etude de la résonance paramagnétique du Picryl-Amino-Carbazyl en fonction de la température . . . . .	407
J. GUGGENHEIM, F. HULLIGER und J. MÜLLER: PdTe <sub>2</sub> , ein Supraleiter mit CdJ <sub>2</sub> -Struktur . . . . .	408
E. BUCHER und JEAN MÜLLER: Supraleitung in hexagonalen Ti-V- und Ti-Nb-Legierungen . . . . .	410
E. BUCHER, F. HEINIGER und J. MÜLLER: Supraleitung in $\sigma$ -Phasen . . . . .	413
G. JOYET, E. HUGENTOBLE and A. MYSYROWICZ: Air-equivalent Materials for $\gamma$ -Ray Dosimetry from 10 keV to 50 MeV . . . . .	414
E. BALDINGER und U. SPYCHER: Bemerkungen zur Bestimmung des Zuleitungswiderstandes von Tunneldioden . . . . .	420
R. L. FAVRE: Echelle à haute résolution . . . . .	425
R. L. FAVRE: Discriminateur rapide . . . . .	427
J. DE PRINS, C. MENOUD et P. KARTASCHOFF: Masers à deux jets comme étalon de fréquence primaire . . . . .	428
R. BOOLSKY et R. EXTERMANN: Trajectoires curvilignes de l'énergie et circulation énergétique des particules . . . . .	432
J. KERN: Détecteur G. M. pour un spectromètre bêta . . . . .	433
R. WAGNER, P. HUBER, R. PLATTNER und C. POPPELBAUM: Erzeugung von Ionenimpulsen im ns-Bereich durch Laufzeitmodulation . . . . .	436
R. WAGNER, P. HUBER und Z. LEWANDOWSKI: Amplitudenkorrigierter Zeitanalysator im ns-Bereich . . . . .	440
A. HEYM, C. JOSEPH et J.-F. LOUDE: Méthode d'analyse d'un faisceau d'ions . . . . .	444
H. H. MÜLLER, H. H. STRAUB und H. WINKLER: Ein Atomstrahl als Target für Kernstreuung . . . . .	446
H. WINKLER und W. ZYCH: 180°-Ablenkmagnet für die Absolutbestimmung von Partikelenergien . . . . .	449
R. FRAUENFELDER, W. HEER und F. HEINRICH: Kernresonanzfluoreszenz an V <sup>51</sup> und Cd <sup>111</sup> . . . . .	454
L. JARCZYK, J. LANG, R. MÜLLER und W. WÖFLI: Untersuchung der Reaktion Bi <sup>209</sup> (n, $\gamma$ ) Bi <sup>210</sup> mit einer Gamma-Gamma-Koinzidenzmethode . . . . .	457
Z. LEWANDOWSKI, P. HUBER und R. WAGNER: Messung des Neutronenspektrums einer Pu-Be-Quelle . . . . .	457
P. EBERHARDT, J. GEISS und H. LUTZ: Neutronen in Meteoriten . . . . .	460
G. B. CVIJANOVICH: Diffusion de diffraction des Protons de 24 BeV à très petits angles . . . . .	464
CHR. GFELLER, F. G. HOUTERMANS, H. OESCHGER und U. SCHWARZ: $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessung zur zerstörungsfreien Messung des Gehaltes von Meteoriten an Positronenstrahlern und $\gamma$ -aktiven Isotopen . . . . .	466

J. GEISS, H. OESCHGER und P. SIGNER: Strahlungsalter von Chondriten	469
J. H. BRUNNER, R. LOMBARD, C. F. PERDRISAT et H. J. LEISI: Spectres de positrons dans les désintégrations $_{83}\text{Bi}^{205} \rightarrow$ $_{82}\text{Pb}^{205}$ et $_{83}\text{Bi}^{206} \rightarrow$ $_{82}\text{Pb}^{206}$	472
J. W. SUNIER: Corrélations angulaires bêta-gamma dans la désintégration de l'Eu <sup>154</sup>	477
W. GRÜEBLER et J. ROSSEL: Etude des réactions de stripping Ne <sup>20</sup> ( <i>d, n</i> ) Na <sup>21</sup> et Ne <sup>22</sup> ( <i>d, n</i> ) Na <sup>23</sup>	479
F. HEINRICH und F. TANNER: ( <i>n, t</i> )-Prozesse an mittelschweren Kernen	481
L. JARCZYK, J. LANG, R. MÜLLER und W. WÖFLI: ( <i>n, γ</i> )-Spektren und Wirkungsquerschnitte von Lithium, Beryllium und Kohlenstoff	483
M. MARTIN und P. MARMIER: Messung interner und externer Konversionselektronen bei Kernreaktionen	484
R. SZOSTAK, M. MARTIN und P. MARMIER: Umladung von Protonen bei 4 MeV in Stickstoff	485
H. R. BRUGGER, T. NIEWODNICZANSKI und M. P. STEIGER: Unelastische Streuung von niederenergetischen Neutronen an <sup>24</sup> Mg	486
L. JARCZYK, J. LANG, R. MÜLLER und W. WÖFLI: Photoausbeute und Antwortfunktion einiger Szintillationskristalle für Gammaenergien bis 11 MeV	488
G.-A. GRIN, C. JOSEPH, J.-C. ALDER et B. VAUCHER: Un circuit simple de conversion temps-amplitude	490
F. ROHRBACH et Ph. ROSSELET: Détermination de l'énergie d'une particule chargée par utilisation simultanée de la courbure magnétique et de la diffusion multiple coulombienne	493
R. WEILL, E. MALAMUD et G. J. McEWEN: Problèmes posés par l'étude des clichés d'une chambre à bulles opérant avec un faisceau d'électrons	495
E. MALAMUD, R. WEILL et J. G. McEWEN: Annihilation en vol et bremsstrahlung des positons de 650 MeV dans le propane	497
H. BANERJEE: On a Composite Model of Pion	501
J. M. JAUCH and B. MISRA: Supersymmetries and Essential Observables	502
C. PIRON: Structure de treillis de certaines observables quantiques	503
M. GUENIN and E. C. G. STUECKELBERG: Antilinear Field Operators (Fields of the 2nd kind)	506
Ph. CHOQUARD: Remarques sur le rôle de la théorie des cumulants en physique théorique	508
M. C. GUTZWILLER: Note sur les méthodes élémentaires en statistique quantique avec application à la température de Curie d'un alliage	514
P. NIKLAUS, P. HUBER und R. WAGNER: Inelastische Streuung von 14 MeV-Neutronen an Blei, Quecksilber und Uran	520
K. HEPP, R. JOST, D. RUELLE, and O. STEINMANN: Necessary Restriction on Wightman Functions.	542

*Fasciculus VI/VII*

15. IX. 1961

L. O'RAIFEARTAIGH: The Dirac Matrices and the Signature of the Metric Tensor . . . . .	545
L. O'RAIFEARTAIGH and Y. TAKAHASHI: Further Investigations on the Non-Local Convergent Field Theory . . . . .	554
D. RUELLE: Domain of Holomorphy of the Three-Point Function . . . .	587
WALTER HUNZIKER: Regularitätseigenschaften der Streuamplitude im Fall der Potentialstreuung . . . . .	593
E. C. G. STUECKELBERG and M. GUENIN: Quantum Theory in Real Hilbert Space II (Addenda and Errata) . . . . .	621
VIKTOR GORGÉ: Die Elektronabsorption positiver $\mu$ -Mesonen . . . . .	629
H. WIDMER und G. R. GUNTHER-MOHR: Untersuchungen über die Selbstdiffusion von Germanium . . . . .	635
TA-YOU WU: On the Time Arrow and the Theory of Irreversible Processes . . . . .	661
E. C. G. STUECKELBERG, M. GUENIN, C. PIRON and H. RUEGG: Quantum Theory in Real Hilbert Space III: Fields of the 1 <sup>st</sup> kind (Linear Field Operators) . . . . .	675
J. M. JAUCH and B. MISRA: Supersymmetries and Essential Observables . . . . .	699
F. K. KNEUBÜHL and B. NATTERER: Paramagnetic Resonance Intensity of Anisotropic Substances and Its Influence on Line Shapes . . . . .	710
W. GRÜEBLER et J. ROSSEL: Etudes des réactions de stripping $\text{Ne}^{20,22}(d, n)\text{Na}^{21,23}$ par spectromètre à collimation de protons de recul . . . . .	718

*Fasciculus VIII*

31. XII. 1961

Compte Rendu de la réunion de la Société Suisse de Physique . . . . .	757
ALBERT L. PERRIER: Pouvoir thermoélectrique intrinsèque et anisotropies de conduction . . . . .	758
J. WARTENWEILER und M. BIERI: Untersuchungen der Mechanik menschlicher Bewegungen . . . . .	758
W. CZAJA: Zur Theorie der Arbeit pro Elektron-Loch-Paar in Halbleitern der IV. Gruppe . . . . .	760
S. H. KOENIG: The Hall Effect in a «Many-Valley» Semiconductor . . . .	765
R. HUGUENIN et D. RIVIER: Effet Hall des alliages dilués Ni-Fe à basse température . . . . .	770
J. DUBOIS et D. RIVIER: Effet Hall dans le cobalt aux basses températures . . . . .	773
E. BUCHER, D. GROSS und J. L. OLSEN: Isotopen- und Druckeffekt in harten Supraleitern . . . . .	775
P. COTTI: Über die Messung der magnetischen Widerstandsänderung an rechteckförmigen Platten . . . . .	777

ANTONIO QUATTROPANI und WALTER BALTENSPERGER: Wärmetransport durch Spinwellen-Spinwellen-Streuung in Ferromagnetika . . . . .	780
F. HULLIGER: Halbleitende Verbindungen mit Skutterudit-Struktur . . . . .	782
D. W. OVENALL and K. A. MÜLLER: Electron Spin Resonance in $\gamma$ -Irradiated Triglycine Sulfate . . . . .	786
W. RUPPEL: Ohmic Contact Photovoltage in CdS . . . . .	790
MANUEL CARDONA: Voigt Effect in Semiconductors . . . . .	796
B. GOBBI und R. E. PIXLEY: ( $p'$ - $\gamma$ )-Winkelkorrelationsmessungen an Fe <sup>56</sup> . . . . .	802
ERIC SHELDON: Angular Correlation with Statistical Reaction Theory . . . . .	803
J. LANG, R. MÜLLER und W. WÖFLI: Messungen der Polarisierung der Photoneutronen am Be . . . . .	812
L. SCHALLER, P. HUBER und E. BAUMGARTNER: Messung der Arbeit pro Ionenpaar in Stickstoff für Protonen und Heliumteilchen im Energiegebiet unterhalb 1 MeV . . . . .	813
P. HUBER, Z. LEWANDOWSKI, R. PLATTNER, C. POPPELBAUM und R. WAGNER: Inelastische Streuung von 14,7 MeV Neutronen an U <sup>238</sup> . . . . .	815
A. RYTZ, H. WINKLER, F. ZAMBONI und W. ZYCH: Absolutbestimmung des Schwellenwertes der Reaktion F <sup>19</sup> ( $p, n$ )Ne <sup>19</sup> bei 4,2 MeV . . . . .	819
B. G. CVIJANOVICH, P. EGLI, V. GORGÉ, H. HOFER, W. KOCH, M. NIKOLIĆ, R. SCHNEEBERGER, H. WINZELER und M. ZULAUF; G. CZAPEK und G. KELLNER: Elastische Streuung von 24 BeV-Protonen an Wasserstoffkernen . . . . .	823
GASTON FISCHER: The Electrical Resistivity of Solid and Liquid Triiodides of Antimony and Bismuth . . . . .	827
TA-YOU WU: The Theory of Irreversible Processes in Neutral and Ionized Gases . . . . .	834
E. BUCHER, F. HEINIGER und J. MÜLLER: Supraleitung und Paramagnetismus in komplexen Phasen der Übergangsmetalle . . . . .	843
J. CHEVALIER et W. BALTENSPERGER: Sur le ferro- et l'antiferromagnétisme des terres rares . . . . .	859
G. RIEPE und B. HAHN: Untersuchungen zum Mechanismus der Blasenbildung in Freon-12 und Propan durch Rückstosskerne einiger $\alpha$ -Strahler . . . . .	865
W. CZAJA: Zur thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse . . . . .	893
H. BILGER: Untersuchungen von Rekombinationsvorgängen in neutronenbestrahlten Ge- $pnp$ -Transistoren . . . . .	909
K. P. HUBER: Die Rydberg-Serien im Absorptionsspektrum des NO-Moleküls . . . . .	929
S. URECH, E. JEANNET et J. ROSSEL: Les réactions ( $n, p$ ) et ( $n, \alpha$ ) de Ca <sup>40</sup> avec des neutrons de 6 MeV . . . . .	954
A. RYTZ, H. H. STAUB, and H. WINKLER: Absolute precision determination of several resonance and threshold energies and the $\alpha$ -particle energy of Po <sup>210</sup> . . . . .	960

# HELVETICA PHYSICA ACTA

## VOLUMEN XXXIV

### AUTORENREGISTER – TABLE DES AUTEURS

#### A

ALDER, J.-C., v. GRIN, G.-A., 490  
ANDRES, K., und ROHRER, H., 398

#### B

BALDINGER, E., und SPYCHER, U., 420  
BALTENSBERGER, W., v. CHEVALIER, J., 859  
BALTENSBERGER, W., v. QUATTROPANI, A., 780  
BANERJEE, H., 501  
BASINSKI, Z. S., DOVE, D. B., and MOOSER, E., 373  
BAUMGARTNER, E., v. GALLI, R., 352  
BAUMGARTNER, E., v. RUDIN, H., 58  
BAUMGARTNER, E., v. SCHALLER, L., 813  
BECK, A., und MOOSER, E., 370  
BIERI, M., v. WARTENWEILER, J., 758  
BILGER, H., 909  
BOOLSKY, R., et EXTERMANN, R., 432  
BOREL, J. P., v. CORNAZ, P., 407  
BROWN, L., v. RUDIN, H., 58  
BRUGGER, H. R., NIEWODNICZANSKI, T., und STEIGER, M. P., 486  
BRUN, E., et DERIGHETTI, B., 383  
BRUN, E., HAFNER, S., und WALDNER, F., 391  
BRUN, E., HARTMANN, P., LAVES, F., und SCHWARZENBACH, D., 388  
BRUNNER, J. H., v. LEISI, H. J., 161  
BRUNNER, J. H., LOMBARD, R., PERDRISAT, C. F., et LEISI, H. J., 472

BUCHER, E., GROSS, D., und OLSEN, J. L., 775  
BUCHER, E., HEINIGER, F., und MÜLLER, J., 413  
BUCHER, E., HEINIGER, F., und MÜLLER, J., 843  
BUCHER, E., und MÜLLER, J., 410  
BUSCH, G., FRÖHLICH, C., HULLIGER, F., und STEIGMEIER, E., 359  
BUSCH, G., und STEIGMEIER, E., 1

#### C

CARDONA, M., 796  
CHEVALIER, J., et BALTENSBERGER, W., 859  
CHOQUARD, PH., 508  
CORNAZ, P., et BOREL, J. P., 407  
COTTI, P., 777  
CVIJANOVICH, B. G., 464  
CVIJANOVICH, B. G., EGLI, P., GORGÉ, V., HOFER, H., KOCH, W., NIKOLIĆ, M., SCHNEEBERGER, R., WINZELER, H., ZULAUF, M., CZAPEK, G., und KELLNER, G., 823  
CZAJA, W., 760, 893  
CZAPEK, G., v. CVIJANOVICH, B. G., 823

#### D

DERIGHETTI, B., v. BRUN, E., 383  
DOVE, D. B., v. BASINSKI, Z. S., 373  
DUBOIS, J., et RIVIER, D., 773

## E

- EGLI, P., v. CVIJANOVIC, B. G., 823  
 EXTERMANN, R., v. BOOLSKY, R., 432

## F

- FAVRE, R. L., 425, 427  
 FISCHER, G., 827  
 FRAUENFELDER, R., HEER, W., und  
 HEINRICH, F., 454  
 FRÖHLICH, C., v. BUSCH, G., 359

## G

- GALLI, R., BAUMGARTNER, E., und  
 HUBER, P., 352  
 GEISS, J., v. EBERHARDT, P., 460  
 GEISS, J., OESCHGER, H., und  
 SIGNER, P., 469  
 GERMANIER, A. M., et LACROIX, R., 401  
 GFELLER, CHR., HOUTERMANS, F. G.,  
 OESCHGER, H., und SCHWARZ, U.,  
 466  
 GOBBI, B., und PIXLEY, R. E., 802  
 GORGÉ, V., 629  
 GORGÉ, V., v. CVIJANOVICH, B. G., 823  
 GRÄNACHER, IRIS, 271  
 GRIN, G.-A., JOSEPH, C., ALDER, J.-C.,  
 et VAUCHER, B., 490  
 GROSS, D., v. BUCHER, E., 775  
 GRÜEBLER, W., et ROSSEL, J., 479, 718  
 GUENIN, M., v. STUECKELBERG,  
 E. C. G., 621, 675  
 GUENIN, M., and STUECKELBERG,  
 E. C. G., 506  
 GUGGENHEIM, J., HULLIGER, F., und  
 MÜLLER, J., 408  
 GUNTHER-MOHR, G. R., v. WIDMER,  
 H., 635  
 GUTZWILLER, M. C., 514

## H

- HAFNER, S., v. BRUN, E., 391  
 HAHN, B., v. RIEPE, G., 765  
 HARTMANN, P., v. BRUN, E., 388  
 HEER, W., v. FRAUENFELDER, R., 454  
 HEINIGER, F., v. BUCHER, E., 413, 843  
 HEINRICH, F., v. FRAUENFELDER, R.,  
 454  
 HEINRICH, F., und TANNER, F., 481

- HEPP, K., JOST, R., RUELLE, D., and  
 STEINMANN, O., 542  
 HERLACH, F., 305  
 HEYM, A., JOSEPH, C., et LOUDE, J.-F.,  
 444  
 HOCHSTRASSER, G., 189  
 HOFER, H., v. CVIJANOVICH, B. G., 823  
 HOUTERMANS, F. G., v. GFELLER, CHR.,  
 466  
 HUBER, K. P., 929  
 HUBER, P., v. GALLI, R., 352  
 HUBER, P., v. LEWANDOWSKI, Z., 457  
 HUBER, P., LEWANDOWSKI, Z.,  
 PLATTNER, R., POPPELBAUM, C.,  
 und WAGNER, R., 815  
 HUBER, P., v. NIKLAUS, P., 520  
 HUBER, P., v. RUDIN, H., 58  
 HUBER, P., v. SCHALLER, L., 813  
 HUBER, P., v. WAGNER, R., 436, 440  
 HUGENTOBLE, E., v. JOYET, G., 414  
 HUGUENIN, R., v. RIVIER, D., 770  
 HULLIGER, F., v. BUSCH, G., 359  
 HULLIGER, F., 303, 379, 782  
 HULLIGER, F., v. GUGGENHEIM, J., 408  
 HUNZIKER, W., 593

## J

- JARCZYK, L., LANG, J., MÜLLER, R.,  
 und WÖFLI, W., 457, 483, 488  
 JAUCH, J. M., and MISRA, B., 502, 699  
 JEANNET, E., v. URECH, S., 954  
 JOSEPH, C., v. GRIN, G.-A., 490  
 JOSEPH, C., v. HEYM, A., 444  
 JOST, R., v. HEPP, K., 542  
 JOYET, G., HUGENTOBLE, E., and  
 MYSYROWICZ, A., 414

## K

- KARTASCHOFF, P., v. PRINS, J. DE, 428  
 KELLNER, G., v. CVIJANOVICH, B. G., 823  
 KERN, J., 433  
 KNEUBÜHL, F. K., and NATTERER, B.,  
 710  
 KOCH, W., v. CVIJANOVICH, B. G., 823  
 KOENIG, S. H., 765  
 KÜNDIG, W., 125

## L

- LACROIX, R., v. GERMANIER, A. M., 401  
 LANG, J., v. JARCZYK, L., 457, 483, 488



- LANG, J., MÜLLER, R., und WÖFLI, W., 812  
 LAVES, F., v. BRUN, E., 388  
 LEISI, H. J., v. BRUNNER, J. H., 472  
 LEISI, H. J., BRUNNER, J. H.,  
 PERDRISAT, C. F. und SCHERRER, P., 161  
 LEWANDOWSKI, Z., HUBER, P., und WAGNER, R., 457  
 LEWANDOWSKI, Z., v. HUBER, P., 815  
 LEWANDOWSKI, Z., v. WAGNER, R., 440  
 LOBKOWICZ, B., und MARMIER, P., 85  
 LOMBARD, R., v. BRUNNER, J. H., 472  
 LOUDE, J.-F., v. HEYM, A., 444  
 LUTZ, H., v. EBERHARDT, P., 460

## M

- MALAMUD, E., v. WEILL, R., 495  
 MALAMUD, E., WEILL, R., et  
 McEWEN, J. G., 497  
 MARMIER, P., v. LOBKOWICZ, B., 85  
 MARMIER, P., v. MARTIN, M., 484  
 MARMIER, P., v. SZOSTAK, R., 485  
 MARTIN, M., und MARMIER, P., 484  
 MARTIN, M., v. SZOSTAK, R., 485  
 McEWEN, G. J., v. WEILL, R., 495  
 McEWEN, G. J., v. MALAMUD, E., 497  
 MENOUD, C., v. PRINS, J. DE, 428  
 MISRA, B., v. JAUCH, J. M., 502, 699  
 MOOSER, E., v. BASINSKI, Z. S., 373  
 MOOSER, E., v. BECK, A., 370  
 MÜLLER, H. H., STRAUB, H. H., und WINKLER, H., 446  
 MÜLLER, J., v. BUCHER, E., 410, 413, 843  
 MÜLLER, J., v. GUGGENHEIM, J., 408  
 MÜLLER, K. A., v. OVENALL, D. W., 786  
 MÜLLER, R., v. JARCZYK, L., 457, 483, 488  
 MÜLLER, R., v. LANG, J., 812  
 MYSYROWICZ, A., v. JOYET, G., 414

## N

- NATTERER, B., v. KNEUBÜHL, F. K., 710  
 NIEWODNICZANSKI, T., v. BRUGGER, H. R., 486  
 NIKLAUS, P., HUBER, P., und WAGNER, R., 520  
 NIKOLIĆ, M., v. CVIJANOVICH, B. G., 823

## O

- OESCHGER, H., v. GEISS, J., 469  
 OESCHGER, H., v. GFELLER, CHR., 466  
 OLSEN, J. L., v. BUCHER, E., 775  
 O'RAIFEARTAIGH, L., 545  
 O'RAIFEARTAIGH, L., and  
 TAKAHASHI, Y., 554  
 OVENALL, D. W., and MÜLLER, K. A., 786

## P

- PERDRISAT, C. F., v. BRUNNER, J. H., 472  
 PERDRISAT, C. F., v. LEISI, H. J., 161  
 PERRIER, A. L., 382, 757  
 PIRON, C., 503  
 PIRON, C., v. STUECKELBERG, E. C. G., 675  
 PIXLEY, R. E., v. GOBBI, B., 802  
 PLANTA, C. VON, 394  
 PLATTNER, R., v. HUBER, P., 815  
 PLATTNER, R., v. WAGNER, R., 436  
 POPPELBAUM, C., v. HUBER, P., 815  
 POPPELBAUM, C., v. WAGNER, R., 436  
 PRIMAS, H., 36, 331  
 PRINS, J. DE, MENOUD, C., et  
 KARTASCHOFF, P., 428

## Q

- QUATTROPANI, A., und  
 BALTENSFERGER, W., 780

## R

- RIEPE, G., und HAHN, B., 865  
 RIVIER, D., v. DUBOIS, J., 773  
 RIVIER, D., et HUGUENIN, R., 770  
 ROHRBACH, F., et ROSSELET, PH., 493  
 ROHRER, H., v. ANDRES, K., 398  
 ROSSEL, J., v. GRÜEBLER, W., 479, 718  
 ROSSEL, J., v. URECH, S., 954  
 ROSSELET, PH., v. ROHRBACH, F., 493  
 RUDIN, H., STRIEBEL, H. R.,  
 BAUMGARTNER, E., BROWN, L., und  
 HUBER, P., 58  
 RUEGG, H., v. STUECKELBERG, E. C. G., 675  
 RUELLE, D., 587  
 RUELLE, D., v. HEPP, K., 542  
 RUPPEL, W., 790

RYTZ, A., 240

RYTZ, A., WINKLER, H., ZAMBONI, F.,  
und ZYCH, W., 819

## S

SCHALLER, L., HUBER, P., und  
BAUMGARTNER, E., 813

SCHERRER, P., v. LEISI, H. J., 161

SCHNEEBERGER, R., v. CVIJANOVICH,  
B. G., 823

SCHÜLER, C., 397

SCHWARZ, U., v. GFELLER, CHR., 466

SCHWARZENBACH, D., v. BRUN, E., 388

SHELDON, E., 803

SIERRO, J., 404

SIGNER, P., v. GEISS, J., 469

SOMMERHALDER, R., und THOMAS, H.,  
29, 265

SPYCHER, U., v. BALDINGER, E., 420

STEIGER, M. P., v. BRUGGER, H. R.,  
486

STEIGMEIER, E., v. BUSCH, G., 1, 359

STEINMANN, O., v. HEPP, K., 542

STRAUB, H. H., v. MÜLLER, H. H., 446

STRIEBEL, H. R., v. RUDIN, H., 58

STUECKELBERG, E. C. G., and GUENIN,  
M., 621

STUECKELBERG, E. C. G., v. GUENIN,  
M., 506

STUECKELBERG, E. C. G., GUENIN, M.,  
PIRON, C., and RUEGG, H., 675

SUNIER, J. W., 477

SZOSTAK, R., MARTIN, M., und  
MARMIER, P., 485

## T

TAKAHASHI, Y., v. O'RAIFEARTAIGH,  
L., 554

TANNER, F., v. HEINRICH, F., 481

THOMAS, H., v. SOMMERHALDER, R.,  
29, 265

## U

URECH, S., JEANNET, E., et ROSSEL,  
J., 954

## V

VAUCHER, B., v. GRIN, G.-A., 490

## W

WAGNER, R., HUBER, P., PLATTNER,  
R., und POPPELBAUM, C., 436

WAGNER, R., HUBER, P., und  
LEWANDOWSKI, Z., 440

WAGNER, R., v. HUBER, P., 815

WAGNER, R., v. LEWANDOWSKI, Z.,  
457

WAGNER, R., v. NIKLAUS, P., 520

WALDNER, F., v. BRUN, E., 391

WARTENWEILER, J., und BIERI, M.,  
758

WEILL, R., MALAMUD, E., et McEWEN,  
G. J., 495

WEILL, R., v. MALAMUD, E., 497

WIDMER, H., und GUNTHER-MOHR,  
G. R., 635

WINKLER, H., v. MÜLLER, H. H., 446

WINKLER, H., und ZYCH, W., 449

WINKLER, H., v. RYTZ, A., 960

WINZELER, H., v. CVIJANOVICH, B. G.,  
823

WÖLFELI, W., v. JARCZYK, L., 457, 483,  
488

WÖLFELI, W., v. LANG, J., 813

WU, TA-YOU, 661, 834

## Z

ZAMBONI, F., v. RYTZ, A., 819

ZULAUF, M., v. CVIJANOVICH, B. G.,  
823

ZYCH, W., v. WINKLER, H., 449

ZYCH, W., v. RYTZ, A., 819



